ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

4

АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

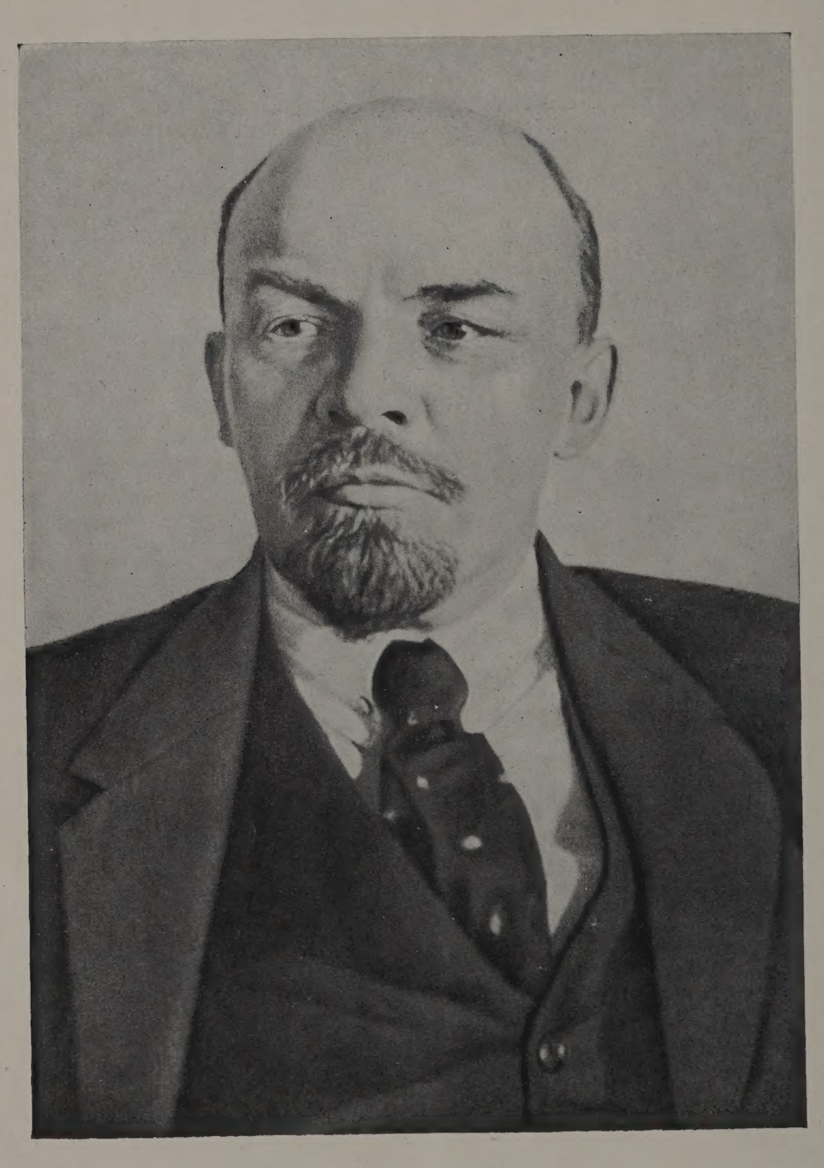
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 11/IV-1960 г. Т-05105 Формат бумаги $70\times108^{1}/_{16}$ Бум. л. 6
Печ. л 16,44+1 вкл. Уч.-изд. 18,3 Тираж 3260 Заказ 3074

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



В. И. ЛЕНИН

90 лет со дня рождения

В. И. ЛЕНИН И НАУКА

90-летие со дня рождения основателя Коммунистической партии Советского Союза и создателя Советского государства Владимира Ильича Ленина является знаменательной датой для всего прогрессивного человечества.

Деятельность Ленина исключительно многогранна, и значение ее неоценимо велико. Весь ход исторического развития в современную эпоху подтвердил правоту учения Ленина. Народы Советского Союза, стран социалистического лагеря, угнетенные народы колоний, рабочие и крестьяне — все трудящиеся капиталистических стран черпают из сокровищницы ленинизма идеи, вдохновляющие их на борьбу за лучшее будущее.

Развивая революционную теорию Маркса и Энгельса, Ленин разработал теорию пролетарской революции для эпохи империализма. Он не только отстоял революционную сущность марксизма в борьбе против всяких извращений, но и продвинул революционную теорию далеко вперед. Ленин проанализировал историческое прошлое человечества, вскрыл противоречия империализма и установил, что империализм — это высшая и последняя стадия капитализма. Лениным были намечены пути революционного перехода от капитализма к социализму. Открытый им закон неравномерности экономического и политического развития различных стран в эпоху империализма позволил доказать возможность победы социализма в немногих странах или даже в одной стране. Этому предшествовало создание обогатившей марксизм ленинской теории социалистической революции, теории диктатуры пролетариата, учения о партии нового типа, о руководстве классовой борьбой пролетариата. Ленин впервые выдвинул положение о том, что экономически отсталые, порабощенные империализмом страны, сбросив колониальное иго, с помощью передовых стран социализма смогут вступить на социалистический путь развития, минуя стадию капитализма.

Нет такой области общественных наук, на развитие которой гений Ленина не оказал бы своего решающего влияния. Ленин развил философию диалектического материализма, политическую экономию и теорию научного социализма. В своей гениальной работе «Материализм и эмпириокритицизм» он сделал фундаментальные обобщения важнейших достижений естествознания начала XX века. Несмотря на то, что со времени написания этой книги прошло полвека, содержащиеся в ней идеи не устарели и не утратили своего значения для современности. Гений Ленина настолько опередил состояние современного ему естествознания, что труд его продолжает освещать направление развития физики и философии и в наши дни.

С самых первых лет существования Советского государства Владимир Ильич стремился поставить на службу строительства социализ-

ма всей новейшие достижения в области физики и химии, биологии и медицины, электротехники, металлургии, сельского хозяйства. Вся передовая наука и техника охватывались гением Ленина в его практической работе. В своих трудах Ленин выступает как передовой, энциклопедически образованный ученый, смело решающий выдвигаемые жизнью сложные задачи. Деятельность Ленина всегда основывалась на идее единства теории и практики, связи науки с жизнью, глубокой уверенности в обязательной победе коммунизма.

На протяжении всей своей жизни Ленин глубоко изучал труды мыслителей всех времен и народов. Он смело обобщал достижения естественных наук под углом зрения их использования на благо широчайших масс трудящихся.

Великая пролетарская социалистическая революция в России позволила ее народам встать на путь невиданного подъема и расцвета экономики, культуры, науки, искусства. Еще в 1918 г. Ленин намечает основы плана научно-технических работ Академии наук. Приветствуя начатую ею работу по изучению природных производительных сил, он предложил составить план реорганизации промышленности и экономического подъема нашей родины на основе электрификации народного хозяйства. В 1920 г. начала работать Государственная комиссия по электрификации России. Лучшие кадры ученых были привлечены Лениным для работы в этой Комиссии. На протяжении всей ее деятельности Ленин оказывал Комиссии эффективную помощь и поддержку. В своей переписке с крупными учеными нашей страны — Г. М. Кржижановским, К. А. Тимирязевым, И. М. Губкиным, Ленин затрагивает ряд вопросов, связанных с научным и техническим прогрессом молодого Советского государства.

Владимир Ильич придавал исключительное значение крайне важным для страны химико-технологическим проблемам. В письме от 16 октября 1922 г., направленном в Высший совет народного хозяйства, Ленин пишет, что он узнал «о крупнейших успехах группы инженеров во главе с т. Губкиным, которая с упорством, приближающимся к героическому, и при ничтожной поддержке со стороны государственных органов, из ничего развила не только обстоятельное научное обследование горючих сланцев и сапропеля, но и научилась практически приготовлять из этих ископаемых различные полезные продукты, как то: ихтиол, черный лак, различные мыла, парафины, сернокислый аммоний и т. д.». Ленин пишет, что эти работы «являются прочной основой промышленности, которая через десяток, другой лет будет давать России сотни миллионов». Он предложил немедленно обеспечить в финансовом отношении развитие этих работ, устранить препятствия, тормозящие их, и представил группу И. М. Губкина к награждению.

Прошли годы. Сбылись предначертания В. И. Ленина. Наша партия и советский народ пожинают теперь богатые плоды своих усилий. Советская наука занимает передовое положение в мировой науке. Это сейчас признают уже не только наши друзья, но и противники. Огромные достижения предшествующих лет подготовили условия для перехода нашей страны к новому периоду развернутого строительства коммунизма. В резолюции XXI съезда КПСС записано: «Главными задачами партии в пред-

стоящем семилетии XXI съезд КПСС считает: в области экономической — всестороннее развитие производительных сил страны, достижение такого роста производства во всех отраслях экономики на базе преимущественного развития тяжелой индустрии, который позволил бы сделать решающий шаг в создании материально-технической базы коммунизма...». В контрольных цифрах развития народного хозяйства на семилетие 1959—1965 гг. предусматриваются высокие темпы развития всех отраслей науки, и намечена широкая программа научно-исследовательских работ, концентрация научных сил и средств для выполнения важнейших исследований, имеющих практическое и теоретическое значение.

Велики задачи, стоящие перед учеными нашей страны. Перед ними встают исключительно сложные и с каждым годом все усложняющиеся научные проблемы, решать которые необходимо наиболее эффективными средствами и кратчайшим путем. Большой вклад в дело выполнения семилетнего плана будет сделан и советскими химиками, к которым, в частности, относится призыв Н. С. Хрущева к нашим ученым — быстрее внедрять в народное хозяйство новейшие достижения науки, смелее форсировать экспериментальную и конструкторскую работу.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

А. И. УЛЬЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Ti(SO_4)_2$— H_2SO_4— NaOH — H_2O (20 и 25°) МЕТОДАМИ РАСТВОРИМОСТИ И КАЖУЩЕГОСЯ ОБЪЕМА ОСАДКА

В настоящей работе ставились задачи ускорения изучения химических систем путем одновременного применения двух методов (растворимости и измерения кажущегося объема осадка), но при использовании только одного сосуда, и выяснения механизма осаждения четырехвалентного титана щелочью из сернокислого раствора *. Несмотря на теоретический и практический интерес выяснения механизма осаждения, работа в этом направлении еще никем не проводилась. В химической технологии и в анализе широко применяются процессы, основанные на осаждении из растворов труднорастворимых основных солей, оснований, кислых солей и кислот. Управление этими процессами и разработка новых условий осаждения требуют знания механизма осаждения этих соединений. Выбор пал на изучение системы с $Ti(SO_4)_2$ не случайно, последняя является одной из самых важных солей титана, поскольку процесс получения соединений титана идет обычно через стадию образования сульфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В измерительный цилиндр или другой измерительный сосуд (фиг. 1), в нашем случае емкостью 100 *мл* (с делениями 0,1 *мл*), добавлялись рассчитанные объемы растворов: 1) постоянный объем раствора $Ti(SO_4)_2$ (10 *мл*; 0,125 *М*), содержащий, во избежание гидролиза, необходимый избыток серной кислоты (0,155 *мл* и 0,259 *М*); 2) не содержащий карбонатов раствор NaOH в количестве, необходимом для нейтрализации избытка свободной H_2SO_4, и сверх этого в количествах, отвечающих отношениям NaOH : $Ti(SO_4)_2$, от 0 до 5 **. Долив цилиндр водой до метки 100 *мл*, перемешивали систему в термостате (25°) при помощи электромотора в течение 24 час. По истечении этого времени, вынув мешалку, закрывали цилиндр резиновой пробкой и, встряхнув несколько раз содержимое цилиндра, ставили последний в тот же термостат (25°) для отстаивания. По прошествии 2 или 3 час. измеряли объем осадка. Отфильтровав осадок через фильтр «белая лента», определяли с индикатором (метилоранж, нейтральрот, фенолфталеин) реакцию фильтрата (раствора над осадком), а также наличие или отсутствие в нем титана по реакции с перекисью водорода. Затем производили анализ раствора над осадком из двух порций по 40 *мл* и вычисляли состав осадка по разности между количеством взятых и оставшихся в растворе ионов (Ti^{4+}, SO_4^{2-}, Na^+, OH^-, H^+). В случае кислого фильтрата и наличия или отсутствия в нем титана в одной и той же первой порции его определя-

* Соли Ti^{4+} не существуют в водных растворах без избытка свободной кислоты и при разбавлении гидролизуются с выпадением нерастворимых осадков.

** В дальнейшем отношение NaOH : $Ti(SO_4)_2$ в исходной смеси будем обозначать через *n*.

лось содержание, соответственно трех или двух ионов (H^+, Ti^{4+}, SO_4^{2-} или H^+, SO_4^{2-}). Содержание водородных ионов определялось титрованием 0,125 *M* раствором NaOH с метилоранжем в качестве индикатора. Кроме того, содержание водородных ионов определялось также и вычислением — по разности — ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$) — Na_2SO_4. Затем в этом же стакане определяли содержание ионов Ti^{4+} осаждением аммиаком в виде гидроокиси, отфильтровыванием последней и прокаливанием ее до TiO_2. В фильтрате после подкисления соляной кислотой определяли содержание ионов SO_4^{2-} осаждением их хлористым барием в виде $BaSO_4$. При отсутствии титана, определив концентрацию ионов H^+, подкисляли соляной кислотой и определяли ионы SO_4^{2-}.

Во второй порции кислого фильтрата, содержащей титан, также аммиаком отделялся и затем определялся титан (параллельное определение), а в фильтрате, после осторожного упаривания в кварцевой посуде и прокаливания при 500°, определялось содержание натрия взвешиванием в виде Na_2SO_4. Аналогично, после предварительного подщелачивания аммиаком, во избежание образования $NaHSO_4$, определялся натрий, если кислый фильтрат не содержал титана. Имеющийся в качестве примеси $(NH_4)_2SO_4$ улетучивался при этом выше 350°.

Фиг. 1. Сосуды для одновременного изучения систем методами растворимости и измерения кажущегося объема осадка:

1 — измерительные цилиндры; 2 — колба (для измерения объема осадка закрывается резиновой пробкой до нулевого деления и перевертывается); 3 — измерительный цилиндр с затвором для запирающей жидкости; 4 — измерительный цилиндр с вставным (на шлифе) затвором для запирающей жидкости

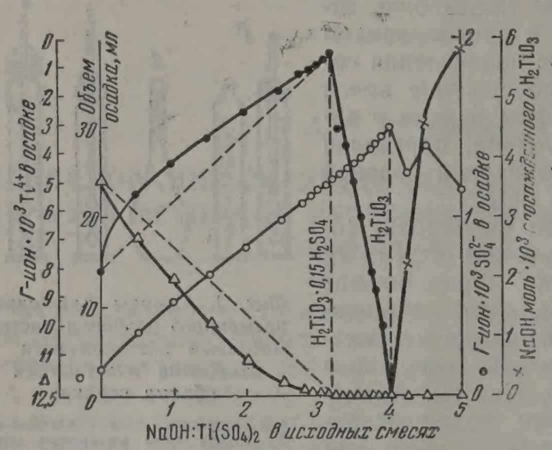
В случае щелочного фильтрата, т. е. при отсутствии титана в растворе над осадком, в первой порции содержание ионов OH^- находилось титрованием 0,1 *N* H_2SO_4 с метилоранжем в качестве индикатора, а затем, после подщелачивания аммиаком до появления запаха или покраснения фенолфталеина, определялся натрий по описанному методу. Во второй порции в этом случае после подкисления соляной кислотой определялось содержание ионов SO_4^{2-}, как сказано выше.

Заметим, что жидкая фаза (фильтрат), содержащая титан в интервале значений *n* от 0 до 3, после суточного перемешивания при 25° и при более длительном стоянии оставалась прозрачной. Меньшее же время перемешивания системы при последующем стоянии ~8 час. приводило к дополнительному выделению из раствора незначительного количества осадка, что наблюдалось также и при измерении кажущегося объема осадка по методике Тананаева, см. ниже. Таким образом если в дальнейшем с течением времени и происходили в растворе над осадком при 25° явления полимеризации или гидролиза $Ti(SO_4)_2$, то очень медленно, так как полное выделение титана из раствора в осадок достигается лишь при 100°. На основании этого полученные данные можно считать практически отвечающими равновесному состоянию системы.

Взаимодействие в системе $Ti(SO_4)_2$—H_2SO_4—NaOH—H_2O, изученное по методу растворимости при 25°. Полученные результаты представлены на фиг. 2; из них следует, что выпадение титана из разбавленных сернокислых растворов начинается уже без прибавления щелочи. По мере же увеличения в исходной смеси количества щелочи увеличивается и количество и объем выпадающего осадка, а при $n=3,2$ [в исходной смеси $Ti(SO_4)_2 = 0,0125$ и $H_2SO_4 = 0,0155$ *M*] и $n=3,2$ [при сохранении в системе того же количества $Ti(SO_4)_2$ и увеличении H_2SO_4 до 0,0259 *M/л* *]

* На фиг. 2 в этом случае ордината при $n = 3,3$ соответствовала бы осадку состава $H_2TiO_3 \cdot 0,25H_2SO_4$.

титан в растворе с перекисью водорода не обнаруживается. Таким образом, еще до прибавления количества щелочи, соответствующего образованию $Ti(OH)_4$ (вернее, H_2TiO_3; $n=4$), весь титан находится в осадке. Осадок содержит также H_2SO_4, соотношение $SO_4^{2-} : Ti^{4+}$ в нем в интервале $n=0,0 — 3,2$ в среднем равно 0,15 и в интервале $n=0,0—3,3$ равно 0,25, т. е. при постоянном содержании $Ti(SO_4)_2$, но при увеличении содержания H_2SO_4 в системе (с 0,0155 до 0,0259 *M*), соответственно увеличивается и содержание SO_4^{2-} в осадке. При дальнейшем увеличении содержания щелочи в растворе, т. е. $n>3,3$, происходит постепенное, легкое и полное извлечение ионов SO_4^{2-} из осадка в раствор (реакция в твердой фазе) и при $n=4$ выпадает осадок, не содержащий в своем составе ионов SO_4^{2-}, т. е. чистая H_2TiO_3, и реакция раствора становится нейтральной. При увеличении n с 4 до 5 в растворе над осадком появляется избыток щелочи и происходит постепенное соосаждение

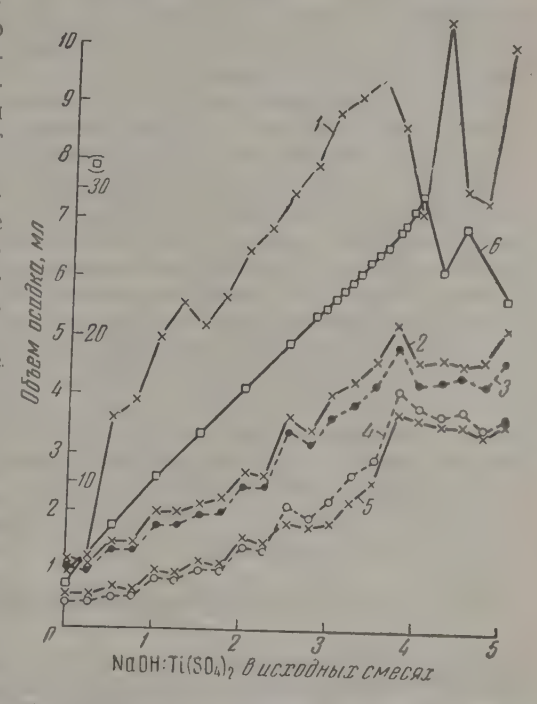


Фиг. 2. Растворимость и кажущийся объем осадка в системе $Ti(SO_4)_2—H_2SO_4—NaOH—H_2O$ (25°)

NaOH с осадком, причем осадок не содержит ионов SO_4^{2-} и растворение его в щелочи не имеет места. На всем протяжении изученного интервала n, т. е. от 0 до 5, осадки не включают содержащийся в системе Na_2SO_4. Заметим, что в интервале $n=0—4$ (исключая 4) отношения $OH^- : Ti^{4+}$ в осадке являются меньшими, чем требуется для образования осадка формулы $Ti(OH)_4$, а в интервале $n=0,00—0,75$ (1,00) меньшими, чем требуется для образования осадка формулы $TiO(OH)_2$ (вернее H_2TiO_3), даже с учетом входящих в осадок ионов SO_4^{2-}. Необходимое для образования этих соединений количество ионов H^+ и OH^- берется из воды за счет гидролиза $Ti(SO_4)_2$. Отношение $H^+ : Ti^{4+}$ в осадке соответствует действительно имеющемуся в осадке количеству ионов SO_4^{2-} на всем интервале $n=0—4$. В изученной системе при всех значениях n пептизации осадка не наблюдалось. При полном выпадении титана в осадок, т. е. в интервале $n>3,3$ (3,4)—5,0, осадки на вид менее плотные, чем в интервале $n=0,0—3,3$ (3,4). Поскольку осаждение титана (см. фиг. 2) изображается не прямой линией, то отсюда следует, что состав осадков в интервале $n=0,0—3,2$ (3,3) не является постоянным, а несколько изменяется при изменении состава исходного раствора. Однако, исходя из полученных данных, можно все же допустить, что преимущественные (средние) составы осадков будут выражаться как $H_2TiO_3 \cdot 0,15\ H_2SO_4$ и $H_2TiO_3 \cdot 0,25\ H_2SO_4$. Указанием на это служат также соответствующие кривые содержания SO_4^{2-} в осадке в зависимости от величины n (на фиг. 2 кривые с черными точками). Наибольшее содержание SO_4^{2-} в осадках соответствует n, равным 3,2 и 3,3. Обращает на себя внимание также различный ход изменений концентраций SO_4^{2-} в осадке по левую и правую стороны от этих точек. В левой части, характеризующейся наличием в растворе еще не осажденных ионов титана, рассматриваемая кривая показывает отклонение в сторону увеличения от теоретического наклона (на фиг. 2 пунктирные линии) прямых соосаждения H_2SO_4, что соответствует отклонению в сторону увеличения на кривой осаждения титана. В правой же части от этих точек на участках от n, равных 3,3 (3,4) — 4,0 происходит резкое падение содержания ионов

SO_4^{2-} в осадках, что говорит о легком вытеснении их из осадка ионами OH^-.

Исследование системы $Ti(SO_4)_2—H_2SO_4—NaOH—H_2O$ путем измерения кажущегося объема осадка. Согласно методике Тананаева [1], к постоянному количеству 0,0125 *M* раствора $Ti(SO_4)_2$ (с избытком H_2SO_4=0,0155 *M*) приливалась вода и затем раствор NaOH [количество, необходимое для нейтрализации избыточной H_2SO_4 и для создания отношений $NaOH : Ti(SO_4)_2$ от 0 до 5]. Содержимое (20 *мл*) измерительных пробирок перемешивалось вручную в течение 20 мин. перевертыванием пробирок на 180°, а затем они вертикально ставились в штатив для естественного отстаивания осадка. Через определенные промежутки времени производился отсчет объемов (*мл*) выпавших осадков. Из фиг. 3 видна кинетика осаждения титана щелочью. С течением времени одновременно происходит оседание и уплотнение белого хлопьевидного осадка, а кажущийся его объем (плотность) практически становится неизменным в течение вторых суток. Титан в жидкой фазе обнаруживался в интервале *n*=0—3. Первоначально выделившиеся осадки соответствуют форме их, растворимой в разбавленных кислотах, а после 8 час. старения как первоначальные, так и в интервале *n*=0—3 следы дополнительных осадков превращаются в нерастворимую форму. Дополнительный в интервале *n*=0—3 гидролиз $Ti(SO_4)_2$ после 8 час. старения связан, очевидно, с переходом системы из метастабильного состояния в относительно стабильное и равновесное состояние.



Фиг. 3. Изменение объема осадков в системе $Ti(SO_4)_2—H_2SO_4—NaOH—H_2O$ (20°) через:
1 — 1/4 часа; *2* — 2 часа; *3* — 3 часа; *4* — 24 часа; *5* — 48 час.; *6* — при изучении растворимости (через 2 часа после отстаивания при 25°)

Несмотря на повторное перемешивание после 24 час. и даже после 26 дней объемы осадков существенно не изменяются. В интервале значений *n* от 0 до 4 объем осадка соответственно увеличивается, достигая максимума при *n*, равном или близком к 4, т. е., как и следовало бы ожидать, согласно уравнению полного осаждения титана щелочью. На самом же деле, как следует из данных по растворимости, полное осаждение титана происходит гораздо раньше, именно уже по достижении *n*=3,2 или 3,3 (в зависимости от содержания избытка H_2SO_4 в растворе) в виде $H_2TiO_3 \cdot 0,15\ H_2SO_4$ или $H_2TiO_3 \cdot 0,25\ H_2SO_4$, что, однако, не проявляется на кривой объема осадков. Заметим, что увеличение в системе количества Na_2SO_4, образующегося в результате нейтрализации щелочью избытка H_2SO_4 [необходимого для предотвращения гидролиза в исходном растворе $Ti(SO_4)_2$], не изменяет положения максимума объема осадка в системе.

При *n*=4,25 на кривых объема осадков появляется минимум (соответствующий, по-видимому, наибольшему коагулирующему действию ионов OH^-), но объем осадка, соответствующий этому минимуму, од-

нако больше объема осадка, выпадающего при $n=3{,}25$, когда титан также весь находится в осадке. При $n=4{,}5$ наблюдается второй максимум объема осадка, отвечающий составу $H_2TiO_3 \cdot 0{,}35\ NaOH$. При дальнейшем же увеличении n до 5 происходит вторичное уменьшение объема осадка, что связано с соосаждением NaOH с осадком H_2TiO_3. При увеличении в системе содержания $Ti(SO_4)_2$ в 1,6 раза и H_2SO_4 в 2,6 раза по сравнению с первоначальными данными картина осаждения титана щелочью в общем не меняется, хотя содержание SO_4^{2-} в осадке (в интервале $n=0$—4) увеличивается.

При сравнении фиг. 2 и 3 можно заключить, что, как по методике Тананаева (20°) [1], так и по предлагаемой нами методике (25°), несмотря на различие температур, в исследованной системе наблюдается монотонное увеличение объема осадка по мере нейтрализации раствора щелочью, наличие максимума объема осадка при $n=3{,}75$—4,00, а в щелочной области минимума при $n=4{,}25$ и максимума при $n=4{,}50$. В отличие от кривой объема осадков, полученной по нашей методике, на кривых объема осадков, полученных по методике Тананаева, в некоторых случаях точка, соответствующая максимуму при $n=3{,}75$, с течением времени смещалась на $n=4$. Вероятно, это связано с установлением практически устойчивого равновесия. При этом первоначально образующиеся неустойчивые осадки $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$ постепенно теряют H_2SO_4, превращаясь при $n = 4$ в чистую H_2TiO_3. Экстремумы на кривых объема осадков (исключая $n = 4$), как показал метод растворимости, не отвечают никаким химическим соединениям и в случае исследования их по методике Тананаева носят случайный характер и объясняются неравновесным состоянием системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

По вопросу о состоянии титана в сернокислых растворах имеется несколько точек зрения. Одни авторы считают, что титан в них находится в виде метастабильного гидрата $TiO_2 \cdot H_2O$, другие [2] — в виде коллоидного раствора TiO_2 в H_2SO_4, третьи [3] — в виде растворимых димеров и коротко-цепочных линейных полимеров $[TiO(OH)_2]_2 \cdot 4H_2O$ или $[TiO(OH)_2]_2 \cdot nTiO_2 \cdot (4+2n)H_2O$. Последние при комнатной температуре образуются в результате быстрого (30—60 мин.) старения свежеприготовленных растворов $Ti(SO_4)_2$. На быстрое с течением времени старение молекулярно-дисперсного гидрогеля TiO_2 указывает еще уменьшение скорости диализа растворов $Ti(SO_4)_2$, а также наблюденное нами значительное уменьшение объема осадка H_2TiO_3 в течение часа после осаждения и незначительное при последующем старении его в течение 2 час. Таким образом, до сих пор еще нет полной картины о состоянии титана в различных сернокислых растворах. Относительно же состава конечного продукта гидролиза $Ti(SO_4)_2$ или действия на него щелочей имеются интересные данные Касимова [4]. Согласно исследованию этого автора, при 25° в качестве конечного продукта гидролиза $Ti(SO_4)_2$ или действия на него щелочей, не возникает осадка состава $Ti(OH)_4$ или H_4TiO_4, а образуются две формы метакислоты (H_2TiO_3): α — свежеосажденная, легкорастворимая в разбавленных кислотах, и β — постаревшая, не растворимая в кислотах, и при нагревании не изменяющая своего состава. При гидролизе же $Ti(SO_4)_2$, проводимом от 60 до 100°, образуется не растворимая в кислотах дититановая кислота ($H_2Si_2O_5$).

Химизм рассматриваемой нами системы по данным методов растворимости и измерения кажущегося объема осадка представляется следующим. Если учесть, что $Ti(SO_4)_2$ уже полностью гидролизован при растворении [2] и TiO_2 находится в сернокислой среде в коллоидном состоянии, то механизм осаждения титана щелочью сведется к реакции нейтрализации H_2SO_4 щелочью. Здесь мы, по-видимому, имеем дело с

коагуляцией уже образовавшихся ранее коллоидных частиц метатитановой кислоты. Выпадающий в системе осадок H_2TiO_3 окклюдирует H_2SO_4, давая продукт $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$, где x растет при увеличении содержания H_2SO_4 в системе и уменьшается, доходя до нуля, при прибавлении щелочи до полной нейтрализации серной кислоты. При этом параллельно с нейтрализацией H_2SO_4 щелочью и легким ее извлечением из осадка (в интервале $n=3{,}2-4{,}0$) соответственно происходит постепенное увеличение объема осадка. Вышесказанное подтверждается тем, что на кривых растворимости и объема осадков не проявляется образование при $n=2$ [когда нейтрализована половина H_2SO_4, приходящейся на одну молекулу $Ti(SO_4)_2$] соединения состава $Ti(OH)_2SO_4$ или $TiOSO_4$, а на кривых объема осадков не проявляется также полное выпадение титана из раствора при $n=3{,}2$ (3,3), т. е. ранее достижения стехиометрического соотношения: $n=4$ (при котором объем осадка достигает максимума и состав его соответствует чистой H_2TiO_3). На основании всего сказанного можно заключить, что в изученной системе скорее образуется H_2TiO_3, содержащая различное количество соосажденной H_2SO_4, чем основные соли титана переменного состава, т. е. подтверждаются данные Касимова [4]. Таким образом, для случая разбавленных растворов на основании полученных нами данных механизм осаждения представляется состоящим из трех стадий.

1. Величина $n=0{,}0-3{,}2$ (3,3) (когда уже весь титан находится в осадке). Происходит соосаждение серной кислоты с H_2TiO_3 в виде нерастворимого осадка состава $H_2TiO_3 \cdot \sim 0{,}15$ (0,25) H_2SO_4

$$Ti(SO_4)_2 + 3H_2O \xrightarrow{Na_2SO_4} H_2TiO_3 \cdot 0{,}15H_2SO_4 + 1{,}85H_2SO_4$$

$$Ti(SO_4)_2 + 3{,}2NaOH \longrightarrow H_2TiO_3 \cdot 0{,}15H_2SO_4 + 1{,}6Na_2SO_4 + 0{,}25H_2SO_4 + 0{,}2H_2O.$$

Таким образом, нормальный сульфат титана $[Ti(SO_4)_2]$ в отсутствие избытка свободной H_2SO_4 гидролизуется, давая осадок — метатитановую кислоту, содержащую соосажденную H_2SO_4 и H_2SO_4 в растворе, в присутствии которой и выделяется затем полностью при $n=3{,}2(3{,}3)$.

2. $n=3{,}3(3{,}4)-4{,}0$. Происходит реакция в твердой фазе с постепенным уменьшением в осадке H_2SO_4 до нуля по мере ее нейтрализации добавляемым $NaOH$

$$H_2TiO_3 \cdot 0{,}15H_2SO_4 + 0{,}3NaOH \longrightarrow H_2TiO_3 + 0{,}15Na_2SO_4 + 0{,}3H_2O.$$

3. $n=4-5$. Происходит соосаждение $NaOH$ с H_2TiO_3 (учитывая, что H_2TiO_3 — слабая кислота и что в результате старения за 24 часа она превратилась в нерастворимую форму)

$$Ti(SO_4)_2 + 5NaOH \longrightarrow H_2TiO_3 \cdot xNaOH + (1-x)\,NaOH + 2Na_2SO_4 + H_2O,$$

где x изменяется от 0,00 до 0,46.

Обращает на себя внимание тот факт, что при нейтрализации разбавленных сернокислых растворов титана едким натром образующийся Na_2SO_4 не соосаждается и не образует химических соединений как с выпадающими осадками $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$ и $H_2TiO_3 \cdot xNaOH$, так и с чистой H_2TiO_3, что представляет интерес с практической стороны. Поскольку в нормальном сульфате титана отношение $2SO_4^{2-} : Ti^{4+} = 4{,}01$, то по превышении этого отношения значительная часть титана в растворе над осадком должна находиться в виде нормального сульфата ($n>1$; $H_2SO_4=0{,}0155$ $M/л$ и $n \geqslant 2{,}3$; $H_2SO_4=0{,}0259$ $M/л$), а при меньшем отношении должен преобладать сульфат титанила ($n<1$; $H_2SO_4=0{,}0155$ $M/л$ и $n<2{,}3$; $H_2SO_4=0{,}0259$ $M/л$). Система $Ti(SO_4)_2 - H_2SO_4 - NaOH - H_2O$ изучалась при одной исходной концентрации $Ti(SO_4)_2$, но при разных

концентрациях серной кислоты. Увеличение концентрации H_2SO_4 в исходной смеси соответствовало и увеличению содержания ее в осадке и увеличению n, при котором начинается полное выпадение титана в осадок, т. е. соответствует увеличению pH начала осаждения $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$. Из литературных данных [5] следует, что титан осаждается в виде нерастворимых продуктов гидролиза из сернокислых растворов различной концентрации при pH 1,5; 2,0; 3,0, т. е. при кислотности 0,0316; 0,0100 и 0,0010 N. Из наших данных следует, что при $n=3{,}2$ концентрация водородных ионов, при которой начинается полное выпадение титана в осадок в виде $H_2TiO_3 \cdot 0{,}15\ H_2SO_4$, равна $6{,}4 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, или pH=2,2, а при $n=3{,}3$ начало полного выпадения титана в осадок в виде $H_2TiO_3 \cdot 0{,}25\ H_2SO_4$ соответствует pH 2,6. Таким образом, литературные данные подтверждаются нашими данными. pH начала полного осаждения $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$ и H_2TiO_3, как и всех осадков, зависит от начальной концентрации титана в растворе и присутствия других солей. Увеличение концентрации H_2SO_4 или иначе содержания Na_2SO_4 в изученной системе несколько сдвигает величину pH осаждения $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$ в сторону ее увеличения. Отсюда можно заключить, что увеличение количества сульфатов в растворе по закону действующих масс препятствует гидролизу $Ti(SO_4)_2$. К такому же увеличению pH осаждения осадков $H_2TiO_3 \cdot xH_2SO_4$ приводит, очевидно, уменьшение титана в системе при неизменной кислотности (содержании сульфатов).

Из приведенных данных следует, что по способности к полному выпадению в осадок всего количества катиона, ранее чем будет добавлено стехиометрически необходимое количество щелочи, титан проявляет сходство с алюминием [6], галлием [7], цинком [8, 9], кадмием [9,10], торием [11], неодимом [12], двувалентным никелем [13], бериллием [14], индием[15], двувалентными медью и ртутью [9], цирконием [16], и вообще следует признать это общим правилом для всех металлов (в аналогичных системах), образующих труднорастворимые основания или кислоты. Исключение пока составляют системы с солями серебра и нитратом цинка. Но титан и отличается от перечисленных элементов тем, что в силу гидролиза его гидроокись начинает осаждаться уже без добавления щелочи, а последней требуется для полного его осаждения гораздо меньше по сравнению с другими четырехвалентными элементами.

Можно считать также на основании указанных выше работ Тананаева и его сотрудников, что pH начала осаждения металлов из их солей посредством щелочей, за исключением пока нитрата цинка [9] и солей серебра [17], соответствуют не гидроокисям этих металлов, а их основным солям. Поэтому величины произведения растворимостей гидроокисей, вычисленные из величины pH начала осаждения якобы чистых гидроокисей металлов, как это сделано, например, Коренманом, для редких металлов [18], и другими авторами, являются ошибочными. Как показала наша работа, вышесказанное распространяется и на труднорастворимые кислоты (H_2TiO_3, вероятно и H_2SiO_3, H_2SnO_3 и др.), pH начала осаждения которых относится не к чистым, а к загрязненным их формам (веществами имеющимися в растворе; для H_2TiO_3, например, серной кислотой или NaOH). Очевидно, что вычисление произведения растворимости должно относиться к отдельно взятым чистым осадкам без присутствия в растворе других, загрязняющих осадки, веществ. Что касается методики измерения кажущегося объема осадка, предложенной Тананаевым, то она по сравнению с предлагаемой нами менее удобна, ввиду необходимости ручного перемешивания системы, а также и потому, что для достижения равновесного состояния в ряде случаев требуется более длительное перемешивание системы (на фиг. 3 сравни неидентичность кривых объемов осадков, полученных по нашей методике и по методике Тананаева). Использование нами одного сосуда для работы по двум методам исследования, кроме достижения равновесия в системе, уско-

ряло также работу. Как и в методике Тананаева, по нашей методике можно также изучать кинетику осаждения. Предложенный нами вариант, как нам кажется, является рациональным, ибо один и тот же сосуд служит двум целям, и, кроме того, результаты получаются более устойчивыми в тех случаях, когда равновесие систем устанавливается более или менее длительно, что как раз имело место в исследованной нами системе.

ВЫВОДЫ

1. Предложено исследовать химические системы методами растворимости и кажущегося объема осадка одновременно, используя один и тот же сосуд, что ускоряет работу.

2. В системе $Ti(SO_4)_2—H_2SO_4—NaOH—H_2O$ в разбавленных растворах процесс образования осадка по мере увеличения количества щелочи состоит из трех стадий: 1) соосаждение H_2SO_4 с H_2TiO_3, 2) нейтрализации в осадке H_2SO_4 раствором NaOH до образования свободной H_2TiO_3, 3) соосаждение NaOH с H_2TiO_3.

3. Используемые в настоящее время в химии величины pH начала осаждения якобы гидроокисей элементов в действительности в большинстве случаев соответствуют pH начала осаждения основных или кислых солей этих элементов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Тананаев, Изв. Сектора физ.-хим. анализа 20, 288 (1950).
2. М. Е. Зборовский и Е. В. Гермогенова, Тр. ВИМС, Титано-магнетиты, ОНТИ. НКТП СССР, М.— Л., 1935, вып. 68, стр. 29—62.
3. R. E. Reeves, F. A. Blouin, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5233 (1954).
4. А. К. Касимов, Изв. АН Казах. ССР, серия хим., вып. 10, 10 (1956).
5. Н. Г. Клименко и В. С. Сырокомский, Заводск. лаборатория 13, № 9, 1029 (1947); Н. И. Блок, Качественный анализ, М.— Л., ГОНТИ, 1952, стр. 114, 313; Краткий справочник химика, составил В. И. Перельман, изд. 3, ГОНТИ, М., 1954, стр. 413.
6. И. В. Тананаев и М. А. Глушкова, Труды комиссии по аналит. химии, Изд. АН СССР 5(8), 22 (1954).
7. И. В. Тананаев и Н. В. Баусова, Химия редких элементов, вып. 2, 12 (1955).
8. И. В. Тананаев и Н. В. Мзареулишвили, Ж. неорган. химии 1, 2216 (1956).
9. А. С. Тихонов, Н. К. Витченко, О. Д. Талалаева и П. И. Якшова, Ж. неорган. химии 2, 2196 (1957).
10. И. В. Тананаев и Н. В. Мзареулишвили, Ж. неорган. химии 1, 2225 (1956).
11. Н. В. Мзареулишвили, Диссертация, Тбилиси, 1953.
12. И. В. Тананаев и М. И. Левина, Ж. неорган. химии 2, 1601 (1957).
13. И. В. Тананаев и М. Я. Бокмельдер, Ж. неорган. химии 2, 2700 (1957).
14. И. В. Тананаев и Е. П. Щеглова, Ж. аналит. химии 12, 671 (1957).
15. Э. Н. Дейчман и И. В. Тананаев, Химия редких элементов, вып. 3, 73 (1957).
16. И. В. Тананаев и М. Я. Бокмельдер, Ж. неорган. химии 3, 1273 (1958).
17. И. В. Тананаев и Н. В. Мзареулишвили, Ж. неорган. химии 1, 1826 (1956).
18. И. М. Коренман, Ж. общ. химии 25, 1856 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

М. М. ДУБИНИН, Е. Г. ЖУКОВСКАЯ, Е. Д. ЗАВЕРИНА, И. Е. НЕЙМАРК и Р. Ю. ШЕЙНФАЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА АДСОРБЕНТАХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

СООБЩЕНИЕ 1. ОПЫТЫ С СИЛИКАГЕЛЯМИ, ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ КОТОРЫХ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕНЫ НА АТОМЫ ФТОРА

Для определения удельных поверхностей непористых и пористых адсорбентов обычно пользуются теорией Брунауера, Эмметта и Теллера (БЭТ), развитой для адсорбентов с энергетически однородной поверхностью [1]. Эта теория при ряде упрощающих допущений приводит к уравнению изотермы адсорбции:

$$a = \frac{a_m ch}{(1-h)\,[1+(c-1)\,h]}, \qquad (1)$$

где a — величина адсорбции при равновесном относительном давлении $h = p/p_s$, а a_m и c — являются константами. Константа a_m выражает величину адсорбции для сплошного мономолекулярного слоя; константа c приближенно связана с чистой теплотой адсорбции $q - \lambda$ для первого мономолекулярного слоя:

$$c = e^{\frac{q-\lambda}{RT}}. \qquad (2)$$

В формуле (2) q — дифференциальная теплота адсорбции для первого монослоя, которая считается не зависящей от заполнения поверхности в связи с допущением об ее энергетической однородности; λ — скрытая теплота конденсации пара в жидкость в объемной фазе.

Уравнение изотермы адсорбции (1) легко приводится к линейной форме вида:

$$\frac{h}{a(1-h)} = A + Bh. \qquad (3)$$

По определенным графическим путем параметрам прямой A и B вычисляются константы уравнения изотермы адсорбции a_m и c:

$$a_m = \frac{1}{A+B}, \qquad (4)$$

$$c = \frac{A+B}{A}. \qquad (5)$$

Определение удельной поверхности адсорбента s основано на допущении о постоянстве молекулярной площадки ω в сплошном монослое. В таком случае:

$$s = a_m \omega N, \qquad (6)$$

где N — число молекул в одном миллимоле или микромоле вещества в соответствии с принятыми единицами для выражения величин адсорбции [*мМ/г*, *μМ/г*].

В качестве стандратного пара для измерения адсорбции обычно применяется азот при температуре его кипения (—195°). Азот является аполярным веществом и в малой степени реагирует на химическое состояние поверхности адсорбента [2, 3]; его молекулы относительно невелики по размерам и даже для относительно мелкопористых адсорбентов практически не наблюдается повышения в порах адсорбционных потенциалов [4]. Следует отметить также и ряд методических преимуществ при измерениях изотерм адсорбции паров азота. Однако, помимо азота, на практике для определения удельных поверхностей адсорбентов широко применяются и другие вещества в парообразном состоянии: благородные газы, двуокись углерода, вода, алифатические и ароматические углеводороды и др.

Основное допущение теории полимолекулярной адсорбции БЭТ об энергетической однородности поверхности адсорбента почти никогда не оправдывается для реальных адсорбентов из-за неоднородного в химическом отношении строения их поверхности. Для относительно мелкопористых адсорбентов энергетическая неоднородность поверхности усиливается по причине повышения адсорбционных потенциалов в мелких порах адсорбентов. В результате, несмотря на формальную применимость уравнения изотермы адсорбции БЭТ и возможность вычисления по формуле (4) константы a_m, становится весьма условным определение по формуле (6) удельной поверхности адсорбента из-за неопределенной в таком случае величины молекулярной площадки ω.

Если адсорбент достаточно крупнопористый или вообще непористый и его поверхность однородна в химическом отношении, хотя и имеет дискретное строение только в молекулярных масштабах, то основное допущение теории БЭТ в известном приближении можно считать физически оправданным. Типичными примерами могут служить непористые препараты кремнезема или крупнопористые силикагели с предельно гидратированной поверхностью. В этом случае собственно поверхность адсорбента состоит из гидроксильных групп, каждой из которых, судя по кристаллографическим данным, отвечает площадка в 13,5—14,5 Å [5].

Принципиально важным в теоретическом и методическом отношениях является непосредственное определение молекулярных площадок для сплошных монослоев адсорбированных паров различных веществ на поверхности адсорбентов, химически однородное строение которой нарушено за счет частичного замещения свойственных поверхности радикалов на другие радикалы. Такая задача может быть решена путем изучения равновесной адсорбции различных паров на адсорбентах как исходных, так и с химически модифицированной поверхностью.

Наиболее подходящими объектами для такого исследования, несомненно, являются силикагели, химическое состояние поверхности которых достаточно хорошо изучено [5]. Пути химического модифицирования их поверхности без заметного изменения пористой структуры уже известны [6, 7]. Так как наиболее существенное изменение адсорбционных свойств силикагелей наблюдается в результате замены поверхностных гидроксильных групп на атомы фтора, т. е. путем фторирования силикагелей, то этот способ химического модифицирования поверхности был принят в настоящем исследовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Для опытов применялись два образца силикагелей: однороднокрупнопористый (условное обозначение СК) и однородномелкопористый (условное обозначение СМ). Исходные образцы силикагелей были получены в лабораторных условиях путем осаждения растворов силиката натрия серной кислотой; их пористая структура регулировалась изменением pH воды, применявшейся для промывания гидрогелей [8]. Обра-

зец СК получен из гидрогеля, промытого от солей водой с pH 8,2; в случае образца СМ pH 5,5. Кроме того, гидрогель образца СК подвергался глубокой дегидратации обработкой концентрированной H_2SO_4.

В табл. 1 приведены основные данные о свойствах исходных силикагелей на основании изотерм низкотемпературной сорбции и десорбции

Таблица 1

Основные данные о свойствах полученных силикагелей

Силикагель	s в $м^2/г$	r_m в Å	v_s в $см^3/г$	OH в $мE/г$	OH в $\mu E/м^2$
СК	326	65	1,610	2,88	8,83
СМ	642	20,5	0,615	4,10	6,38

паров азота. При вычислении удельной поверхности силикагелей s принималась молекулярная площадка для азота $\omega = 16{,}2$ Å^2. При вычислении эффективных радиусов r_m для максимумов кривых распределения объема пор вводились поправки на толщины адсорбционных слоев. Через v_s обозначены предельные сорбционные объемы. Содержание гидроксильных групп в силикагелях определено по термическому методу.

Образцы силикагелей с различными степенями замещения гидроксильных групп на атомы фтора получались путем обработки исходных силикагелей СК и СМ растворами фтористого водорода в абсолютном этиловом спирте. Концентрации фтористого водорода изменялись от 2 до 5 об. %. Порция силикагеля заливалась раствором фтористого водорода в этиловом спирте и выдерживалась в нем при периодическом перемешивании в течение часа при комнатной температуре. Отделенный от раствора силикагель сушился на водяной бане до прекращения выделения фтористого водорода. Окончательное высушивание образцов производилось при температуре 170° в сушильном шкафу. Таким путем были получены по два образца силикагелей с химически модифицированной поверхностью из исходных силикагелей СК и СМ.

2. Для определения количества гидроксильных групп в избранных для исследования силикагелях мы воспользовались методом Бергера [9], примененным для силикагелей в работе [10]. Этот метод заключается в переводе кислых гидроксильных групп силикагеля в метоксильные с последующим их определением по Цейзелю [11, 12]. Метилирование производилось эфирным раствором диазометана, полученным из нитрозометилмочевины. Раствор заменялся на свежий через каждые 4 часа. Признаком окончания реакции являлось прекращение выделения пу-

Таблица 2

Содержание OH-групп в образцах силикагелей

Наименование образца силикагеля	OH в $мE/г$	Относительное содержание OH-групп	s в $м^2/г$ при $\omega = 16{,}2$ Å^2	OH в $\mu E/м^2$
СК	0,99	1,00	326	3,03
СК1	0,68	0,69	278	2,44
СК2	0,40	0,40	236	1,69
СМ	1,22	1,00	642	1,90
СМ1	0,69	0,57	632	1,09
СМ2	0,32	0,26	548	0,59

зырьков газа после приливания раствора и не исчезающая за ночь желтая окраска диазометана. Метилированный образец силикагеля отделялся от раствора, несколько раз промывался абсолютным эфиром и высушивался в вакуумном сушильном шкафу при 110°. Результаты анализов приведены в табл. 2. При вычислении содержания OH-группы на

единицу поверхности адсорбентов взяты удельные поверхности, определенные по низкотемпературной адсорбции азота.

В табл. 2 образцы силикагелей каждой серии расположены в порядке уменьшающегося содержания гидроксильных групп. Из сопоставления данных табл. 1 и 2 о содержании ОН-групп в исходных силикагелях следует, что метод метоксилирования позволяет определять только 34—30% гидроксильных групп. Качественно аналогичные результаты получены в исследованиях [6, 10]. Таким образом по результатам проведенных анализов можно судить только об относительном содержании гидроксильных групп в полученных образцах силикагелей.

3. В качестве адсорбируемых веществ были избраны азот, аргон, циклогексан, бензол и вода высокой степени чистоты. Для измерения изотерм адсорбции паров азота и аргона при —195° применялся метод сорбционных весов [13]; изотермы сорбции паров циклогексана, бензола и воды определялись при 20° аналогичным методом, но на другой установке. Предварительное эвакуирование адсорбентов производилось при температуре 150°.

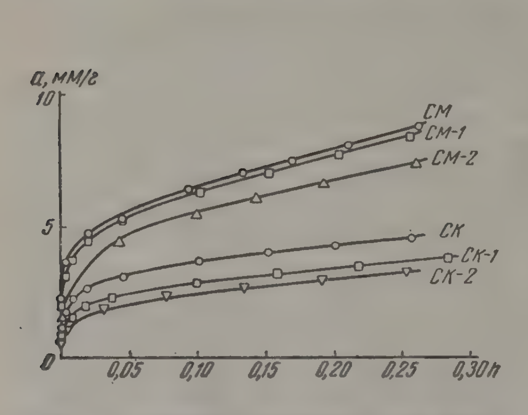
Азот и аргон являются примерами аполярных веществ; их молекулы относительно невелики по размерам. Адсорбция паров этих веществ является результатом проявления только дисперсионных сил, причем для образцов силикагелей серий СК и СМ практически отсутствует эффект повышения адсорбционных потенциалов в порах адсорбентов [4]. Циклогексан является также аполярным веществом; его молекулы больше по размерам и обладают более сложной объемной конфигурацией. Следует ожидать усиления адсорбционных потенциалов циклогексана в порах силикагелей серии СМ [14]. Адсорбция паров бензола определяется не только дисперсионными силами, но и взаимодействием доноро-акцепторного характера молекул бензола с ОН-группами поверхности силикагелей [15]. Адсорбционные потенциалы, обязанные дисперсионной составляющей адсорбционных сил, будут повышены в порах силикагелей серии СМ [16, 14]. И, наконец, для воды адсорбция в основном является результатом проявления водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами поверхности силикагелей. В данном случае адсорбционные силы имеют химический характер, и эффект повышения адсорбционных потенциалов в порах силикагелей практически отсутствует. Таким образом, избранные для исследования вещества в принципе позволяют выявить особенности химического состояния поверхности полученных образцов силикагелей.

4. На фиг. 1—5 изображены графически адсорбционные области изотерм для всех изученных паров на образцах силикагелей серий СК и СМ. Согласно фиг. 1 и 2, изотермы адсорбции паров азота и аргона представляют собой выпуклые кривые, в общем аналогичные по форме. В связи с существенно большей адсорбируемостью паров азота кривые изотерм более круто поднимаются в области малых равновесных давлений. В соответствии с меньшей удельной поверхностью в силикагелях СК, по сравнению с силикагелем СМ, изотермы адсорбции для образцов силикагелей серии СК расположены значительно ниже. Влияние химического модифицирования поверхности силикагелей сказывается не слишком существенно и качественно аналогично для изотерм адсорбции азота и аргона.

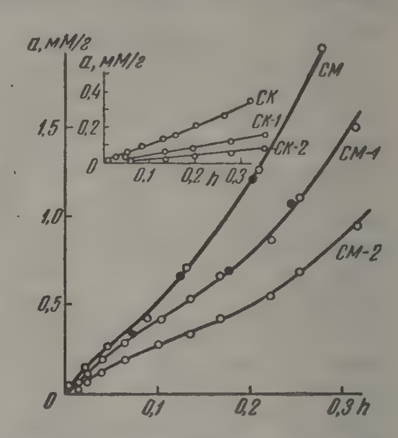
Пары циклогексана относительно мало адсорбируются на образцах силикагелей серии СК (фиг. 3), и эффект химического модифицирования поверхности силикагеля сказывается весьма значительно. Начальные участки изотерм адсорбции почти прямолинейны. Переход к более мелкопористому силикагелю СМ сопровождается значительным увеличением адсорбции паров циклогексана. Начальные участки изотерм адсорбции представляют собой слабо выпуклые кривые (фиг. 3). Влияние химического модифицирования поверхности силикагеля СМ на адсорбцию па-

ров циклогексана более значительно, чем на адсорбцию паров азота и аргона, но существенно меньшее, чем при адсорбции паров циклогексана на силикагелях серии СК.

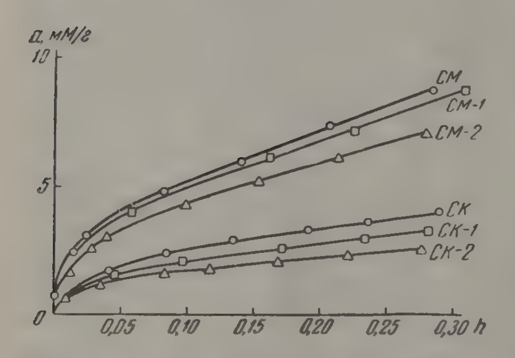
Изотермы адсорбции паров бензола на силикагелях серий СК и СМ графически изображаются выпуклыми кривыми (фиг. 4). Вновь следует отметить значительно меньшую адсорбционную способность образцов



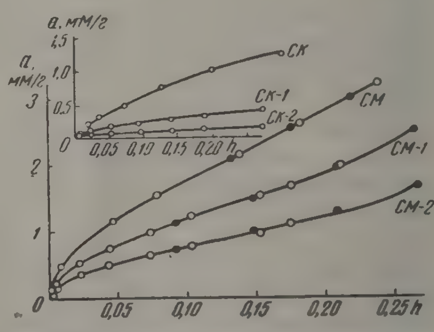
Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров азота при —195° образцами силикагелей серий СК и СМ



Фиг. 3. Изотермы адсорбции паров циклогексана при 20° образцами силикагелей серий СК и СМ



Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров аргона при —195° образцами силикагелей серий СК и СМ



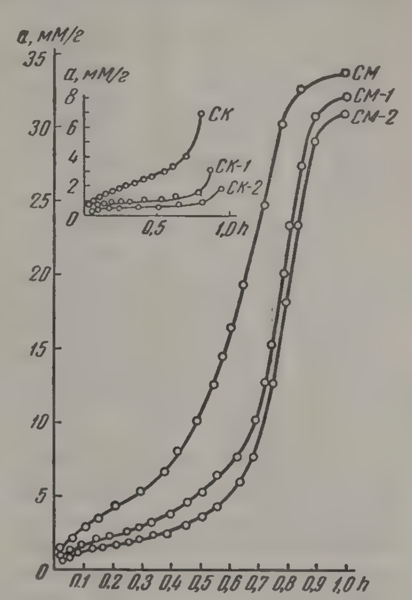
Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° образцами силикагелей серий СК и СМ

силикагелей серии СК по сравнению с силикагелями серии СМ. Кривые изотерм адсорбции для образцов СМ более круто поднимаются в области малых равновесных давлений. Влияние химического модифицирования поверхности сказывается существенно и более значительно для силикагелей серии СК.

Изотермы адсорбции паров воды на силикагелях серии СК и СМ имеют характерную S-образную форму при выпуклых начальных участках кривых (фиг. 5). В отличие от предыдущих графиков, на фиг. 5 изображены изотермы сорбции паров воды для более широкого интервала равновесных относительных давлений и, в частности, вплоть до $h=1$ в случае силикагелей серии СМ. Химическое модифицирование поверхности силикагелей приводит к существенному уменьшению величин адсорбции в начальных участках изотерм и к смещению областей относительных давлений, соответствующих резкому подъему средних частей кривых, в сторону более высоких давлений. Вновь эффект моди-

фицирования поверхности в более значительной степени проявляется для образцов силикагелей серии СК.

Таким образом, замещение части поверхностных гидроксильных групп силикагелей на атомы фтора приводит к уменьшению их адсорбционной способности по всем изученным парообразным веществам. Это изменение активности относительно большое по отношению к веществам, у которых в адсорбционном взаимодействии существенную роль играет донорно-акцепторная компонента (вода, бензол), и значительно меньшее для аполярных веществ, для которых характерно только дисперсионное взаимодействие (азот, аргон). Поведение циклогексана, остро реагирующего на химическое состояние поверхности силикагелей, явилось неожиданным. В общем случае описанное изменение адсорбционной способности образцов силикагелей при осуществлении замещения части их поверхностных гидроксильных групп на атомы фтора может явиться результатом изменения как химической природы поверхности силикагелей, так и их пористой структуры. Поэтому для более однозначного анализа экспериментальных данных необходимо оценить возможное изменение пористой структуры в результате приготовления модифицированных образцов силикагелей.



Фиг. 5. Изотермы адсорбции паров воды при 20° образцами силикагелей серий СК и СМ

5. О характере изменения пористой структуры образцов силикагелей каждой серии можно прежде всего судить на основании кривых распределения объема пор по размерам, вычисленных по десорбционным ветвям изотерм капиллярной конденсации паров. Такой путь требует весьма детального изучения десорбционных ветвей изотерм и проведения трудоемких вычислений. Более простым и не менее строгим способом, примененным в работе [6], является рассмотрение двух количественных характеристик пористой структуры: предельного сорбционного объема и удельной поверхности адсорбционной пленки для необратимой капиллярной конденсации. Полуколичественные выводы можно также сделать путем сопоставления гистерезисных петель изотерм сорбции.

В табл. 3 приведены величины предельных сорбционных объемов различных паров при $h=1$ для всех изученных образцов силикагелей; для их вычисления по предельным величинам сорбции применялись табличные значения плотностей жидкостей соответствующих веществ.

Для каждого образца силикагеля предельный сорбционный объем практически является постоянной величиной и не зависит от природы пара. Исключение составляют пары воды для силикагелей серии СК. Обработка силикагелей с целью химического модифицирования их поверхности сопровождается несущественным уменьшением предельного сорбционного объема.

Для вычисления удельных поверхностей адсорбционных пленок для начала капиллярной конденсации паров (точек начала гистерезиса) служили изотермы сорбции и десорбции паров циклогексана и бензола. В качестве примера на фиг. 6 и 7 изображены эти изотермы для силикагеля СМ2. Гистерезисные петли для других образцов серии СМ почти не отличаются по форме и размерам. Аналогичная картина наблюдается

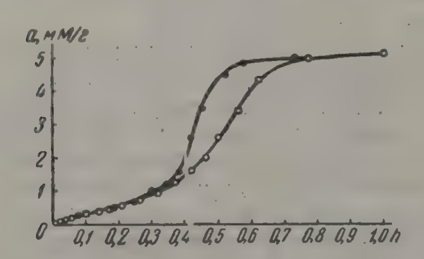
Таблица 3

Предельные сорбционные объемы

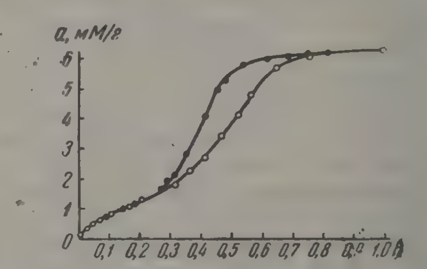
Пар	Силикагели серии СК			Силикагели серии СМ		
	образец	a_s в *мМ/г*	v_s в *см³/г*	образец	a_s в *мМ/г*	v_s в *см³/г*
N_2	СК	46,4	1,61	СМ	17,7	0,61
Ar		—	—		21,6	0,61
C_6H_{12}		15,1	1,63		5,60	0,60
C_6H_6		18,5	1,64		6,91	0,61
H_2O		84,5	1,52		33,7	0,62
N_2	СК1	47,3	1,64	СМ1	17,8	0,62
Ar		—	—		21,3	0,60
C_6H_{12}		15,0	1,62		5,47	0,59
C_6H_6		18,5	1,64		6,54	0,58
H_2O		49,9	0,89		32,2	0,58
N_2	СК2	46,8	1,62	СМ2	17,0	0,59
Ar		—	—		21,2	0,60
C_6H_{12}		14,8	1,60		5,15	0,56
C_6H_6		17,6	1,57		6,19	0,55
H_2O		29,7	0,53		31,1	0,56

для образцов серии СК. Вычисление удельных поверхностей адсорбционных пленок s' производилось по методу [17]; их результаты приведены в табл. 4, где через h_0 обозначены относительные давления для точек начала гистерезиса.

Средние величины удельных поверхностей адсорбционных пленок по данным табл. 4 составляют для образцов силикагелей СК $s' = 303 \pm \pm 35$ *м²/г* и серии СМ $s' = 377 \pm 20$ *м²/г*. Величины отклонений близки к 10%.



Фиг. 6. Изотерма сорбции и десорбции паров циклогексана при 20° на силикагеле СМ2



Фиг. 7. Изотерма сорбции и десорбции паров бензола при 20° на силикагеле СМ2

Удельная поверхность адсорбционной пленки для образцов крупнопористых силикагелей серии СК лишь немного меньше удельной поверхности исходного силикагеля СК $s = 326$ *м²/г*, определенной по низкотемпературной адсорбции паров азота. Значительно большее различие наблюдается для силикагелей серии СМ ($s = 642$ *м²/г* и $s' = 377$ *м²/г*). В соответствии с представлением о глобулярном строении силикагелей их скелет составлен из шарообразных непористых первичных частиц, а порами являются промежутки между этими частицами [18]. Эти промежутки в первом приближении можно считать за поры сферической формы. При радиусе сферических пор $r = 20{,}5$ Å достаточно иметь толщину адсорбционной пленки $l = 4{,}8$ Å для того, чтобы наблюдалось отмеченное для силикагелей СМ соотношение $s/s' = 1{,}70$. Для примера бензола экспериментальная величина $l = 3{,}0$ Å при 20° и $h_0 = 0{,}25$. Если принять

Таблица 4

Удельные поверхности адсорбционных пленок для начала необратимой капиллярной конденсации

Пар	Силикагели серии СК			Силикагели серии СМ		
	образец	h_0	s' в $м^2/г$	образец	h_0	s' в $м^2/г$
C_6H_{12}	СК	0,68	338	СМ	0,25	398
	СК1	0,68	283	СМ1	0,25	383
	СК2	0,68	283	СМ2	0,25	357
C_6H_6	СК	0,68	325	СМ	0,23	369
	СК1	0,68	331	СМ1	0,23	388
	СК2	0,68	268	СМ2	0,23	367

$r = 65$ Å и $s/s' = 1{,}07$ (силикагели СК), то вычисленное значение $l = 2{,}5$ Å. В целом найденные удельные поверхности адсорбционных пленок согласуются с удельными поверхностями скелета силикагелей.

Таким образом, обработка образцов силикагелей для химического модифицирования их поверхности не привела к сколь-либо существенному изменению их пористой структуры по сравнению с исходными образцами. Поэтому наблюдаемые различия в адсорбционных свойствах в основном обязаны изменению химической природы поверхности силикагелей.

6. Изотермы адсорбции изученных паров достаточно хорошо соответствуют уравнению (1) теории БЭТ. Это позволило вычислить константы уравнения a_m и c для всех исследованных систем пар — адсорбент. В табл. 5 приведены значения констант и указаны интервалы относительных давлений, в котором уравнение (1) описывает экспериментальные данные.

Таблица 5

Константы уравнения БЭТ для изученных силикагелей

Пар	Силикагели серии СК				Силикагели серии СМ			
	образец	a_m в $мМ/г$	c	интервал h	образец	a_m в $мМ/г$	c	интервал h
N_2	СК	3,35	119	0,02—0,38	СМ	6,58	69,2	0,07—0,40
Ar		3,08	27,0	0,04—0,35		7,24	15,3	0,07—0,42
C_6H_{12}		0,400	2,62	0,05—0,25		0,922	7,75	0,02—0,11
C_6H_6		1,03	11,4	0,04—0,30		2,96	10,2	0,08—0,20
H_2O		1,74	11,3	0,05—0,32		4,47	11,8	0,05—0,35
N_2	СК1	2,86	102	0,02—0,25	СМ1	6,49	67,0	0,02—0,35
Ar		2,52	26,4	0,04—0,35		6,78	17,7	0,05—0,32
C_6H_{12}		0,175	2,40	0,10—0,35		0,895	6,69	0,02—0,14
C_6H_6		0,343	13,7	0,06—0,35		1,97	10,7	0,07—0,20
H_2O		0,642	55,8	0,05—0,32		2,34	15,8	0,05—0,33
N_2	СК2	2,42	91,6	0,03—0,34	СМ2	5,62	65,8	0,04—0,35
Ar		2,08	26,7	0,05—0,35		5,99	14,5	0,08—0,35
C_6H_{12}		0,083	2,83	0,10—0,35		0,701	4,95	0,04—0,18
C_6H_6		0,134	12,9	0,05—0,30		1,35	9,90	0,05—0,22
H_2O		0,421	39,7	0,05—0,30		1,70	16,8	0,07—0,35

Вычисленные по уравнению (1) при применении констант a_m c из табл. 5 величины адсорбции паров в указанных интервалах применимости уравнения показывают отклонения от опытных величин не более чем на 5%. Наибольшие отклонения, достигающие 10%, наблюдаются

для отдельных точек изотермы для системы C_6H_{12}—СК1. Для всех паров, за исключением циклогексана, отвечающие, согласно уравнению (1), величинам адсорбции равновесные относительные давления h_m

$$h_m = \frac{\sqrt{c} - 1}{c - 1} \tag{7}$$

находятся в указанных в табл. 5 интервалах применимости уравнения. В случае циклогексана величины h_m лежат вне этих интервалов в областях более высоких относительных давлений.

Качественно характер изменения констант a_m в результате химического модифицирования поверхности силикагелей в общем находится в соответствии с описанным выше изменением адсорбируемости паров. Эти изменения относительно менее выражены для паров азота и аргона и более значительны для остальных изученных паров. Изменения констант c менее закономерны как в результате замещения части поверхностных гидроксильных групп силикагелей на атомы фтора, так и при переходе от крупнопористых образцов силикагелей к относительно более мелкопористым.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Приведенные опытные данные показывают, что в основном наблюдаемое изменение адсорбционных свойств силикагелей после обработки с целью химического модифицирования их поверхности является результатом изменения химической природы поверхности. Наряду с этим нельзя не учитывать небольшой тенденции к уменьшению предельных сорбционных объемов (табл. 3) и удельных поверхностей адсорбционных пленок (табл. 4) при переходе от исходных образцов силикагелей СК и СМ к образцам СК2 и СМ2 с наибольшими степенями замещения ОН-групп на атомы фтора, свидетельствующей о заметном изменении пористой структуры образцов. По данным табл. 4 максимальные расхождения удельных поверхностей адсорбционных пленок для образцов силикагелей серии СК не превышают 16—17% и серии СМ — соответственно 6—10%. По-видимому, в этих пределах и заключаются вероятные изменения удельных поверхностей образцов, связанные с обработкой силикагелей для химического модифицирования их поверхности.

Для паров азота и аргона, наименее реагирующих на изменение химического состояния поверхности силикагелей, переход от образца СК к СК2 приводит к изменению величин a_m на 28—32%, и аналогичные изменения a_m при переходе от образца СМ к СМ2 составляют 15—17%. Таким образом, эти изменения, не говоря уже о более значительных для других паров, выходят из возможных границ изменения собственно удельных поверхностей образцов. Поэтому их и целесообразно ставить в соответствии с изменением химической природы поверхности силикагелей.

Частичная замена поверхностных гидроксильных групп силикагелей на атомы фтора привела к получению адсорбентов, поверхность которых сделалась неоднородной в химическом отношении. Эта неоднородность должна отразиться на величинах молекулярных площадок для сплошных монослоев. В наших опытах измерены изотермы адсорбции для различных паров и, в частности, для азота, являющегося стандартным веществом при определении удельных поверхностей адсорбентов. Поэтому целесообразно непосредственно определить молекулярные площадки для различных паров и поставить их в соответствие с изменением химической природы поверхности адсорбентов.

Если a_m — константа уравнения (1) для рассматриваемого пара и a_m^0 — для азота, то из условия постоянства удельной поверхности каждого образца адсорбента мы получим из формулы (6) выражение для

молекулярной площадки пара в сплошном монослое ω, приняв для азота $\omega^\circ=16{,}2$ Å²:

$$\omega = 16{,}2\frac{a_m^0}{a_m}\text{Å}^2. \qquad (8)$$

В табл. 6 приведены вычисленные величины молекулярных площадок для адсорбции различных паров на изученных образцах силикагелей. Необходимые для вычислений константы a_m взяты из табл. 5.

По данным табл. 6 молекулярные площадки изученных веществ не являются постоянными величинами; они в большей или меньшей степени возрастают по мере замещения поверхностных OH-групп на атомы фтора и уменьшаются при переходе от крупнопористых образцов силикагелей серии СК к более мелкопористым образцам серии СМ. В наименьшей степени молекулярные площадки изменяются для аргона, и в пределах образцов каждой серии они близки к постоянным величинам; их средние значения для образцов силикагелей серии СК составляют $\bar{\omega}=18{,}3$ Å², а для образцов серии СМ $\bar{\omega}=15{,}1$ Å².

Таблица 6

Экспериментальные величины молекулярных площадок для сплошных монослоев

Адсорбент	ω в Å²			
	Ar	C_6H_{12}	C_6H_6	H_2O
СК	17,6	136	52,7	31
СК1	18,4	265	135	72
СК2	18,8	472	292	93
СМ	14,7	115	36	24
СМ1	15,5	117	53	45
СМ2	15,2	130	67	54

Естественно, что допущение о постоянстве молекулярных площадок азота $\omega^\circ=16{,}2$ Å² является условным. Однако если его принять, то уменьшение молекулярной площадки Ar при переходе к более мелкопористым образцам силикагелей серии СМ может явиться результатом небольшого повышения адсорбционных потенциалов аргона в наиболее тонких зазорах между контактирующими первичными частицами скелета силикагеля. Это привело бы к некоторому увеличению значений a_m для аргона и, согласно формуле (8), к соответствующему уменьшению молекулярной площадки.

Уменьшение числа гидроксильных групп на поверхности силикагелей в результате частичного их замещения на атомы фтора, не способные в данном случае к образованию связей донорно-акцепторного характера, приводит, по-видимому, к тому, что не размеры молекулы определяют величину молекулярной площадки, а топография самой химически неоднородной поверхности адсорбента становится определяющим фактором. С другой стороны, покрывающие часть поверхности адсорбента атомы фтора обладают меньшей поляризуемостью по сравнению с атомами водорода гидроксильных групп или самими гидроксильными группами, что в том же направлении сказывается на эффекте дисперсионного взаимодействия. В результате молекулярные площадки бензола и воды существенно возрастают по мере замещения поверхностных OH-групп на атомы фтора. Как уже отмечалось, поведение циклогексана оказалось неожиданным. В данном случае это проявляется в больших величинах молекулярных площадок и в их значительном возрастании по мере модифицирования поверхности силикагеля СК. Вопрос о природе адсорбционного взаимодействия молекул циклогексана с поверхностью изученных адсорбентов требует дополнительного экспериментального и теоретического рассмотрения.

Адсорбционные потенциалы бензола и циклогексана являются, несомненно, повышенными в более мелких порах образцов силикагелей серии СМ за счет дисперсионной составляющей адсорбционного взаимодействия. В соответствии со сказанным выше этот эффект проявляется в увеличении значений a_m и, согласно формуле (8), приводит к меньшим

величинам молекулярных площадок и возможно к их относительно меньшему изменению при увеличении степени замещения ОН-групп на атомы фтора. Не исключено, что дисперсионная составляющая адсорбционного взаимодействия играет в некоторой мере аналогичную роль и в случае молекул воды.

Реальные адсорбенты часто имеют сложный химический состав, и их поверхности также являются неоднородными в химическом отношении. В качестве яркого примера могут служить природные адсорбенты. В таких случаях надо весьма внимательно относиться к выбору парообразных веществ для определения изотерм адсорбции с целью нахождения удельных поверхностей адсорбентов. Для адсорбентов с химически неоднородной поверхностью следует исключить вещества, чувствительные к неоднородной поверхности, такие, как, например, бензол и вода.

В одном из последующих сообщений настоящей серии мы вернемся к более детальному анализу причин изменения адсорбционной способности силикагелей с химически модифицированной поверхностью.

ВЫВОДЫ

1. Замещение части гидроксильных групп поверхности силикагелей на атомы фтора приводит к снижению их адсорбционной способности по парам и к существенному увеличению молекулярных площадок для заполненных мономолекулярных слоев.

2. При выборе адсорбируемых веществ с целью определения удельных поверхностей реальных адсорбентов следует исключить вещества, чувствительные к химической неоднородности поверхности.

Институт физической химии
Академии наук СССР
и Институт физической химии
Академии наук УССР

Поступило
17.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
2. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Докл. АН СССР **92**, 361 (1951).
3. К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова и А. Е. Сысоев, Ж. физ. химии **31**, 1448 (1957).
4. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Докл. АН СССР **94**, 915 (1954).
5. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Ж. физ. химии **31**, 2213 (1957).
6. К. Д. Щербакова и К. И. Словецкая, Докл. АН СССР **111**, 855 (1956).
7. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн и Л. Г. Свинцова, Докл. АН СССР **108**, 871 (1956).
8. И. Е. Неймарк и И. Б. Слинякова. Коллоидн. ж. **18**, 219 (1956).
9. I. Berger, Chem. Weekbl. 38, 42 (1941).
10. K. H. Ebert, Monatsch. Chem. 88, 275 (1957).
11. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа, ОНТИ, М., 1939.
12. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, И. Л., М., 1951, ч. III.
13. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Р. Жуковская, А. И. Сарахов и В. В. Серпинский, Ж. физ. химии **31**, 712 (1957).
14. А. В. Киселев, Успехи химии **25**, 705 (1956).
15. А. В. Киселев, Докл. АН СССР **106**, 1046 (1956).
16. М. М. Дубинин и А. Г. Зуев, Докл. АН СССР **64**, 209 (1949).
17. А. В. Киселев, Успехи химии **14**, 367 (1945).
18. А. В. Киселев, Докл. АН СССР, **98**, 431 (1954)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

ВАЦЛАВ ШПАЧЕК

СОРБЦИЯ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ СИЛЬНО ЩЕЛОЧНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ

Цирконий в присутствии сульфатных ионов образует ряд комплексных соединений различного состава в зависимости от концентрации ионов водорода. Образование этих соединений можно изобразить общей схемой

$$Zr(OH)_n^{+4-n} + mHSO_4^- \rightleftharpoons [Zr(OH)_x(SO_4)_m]^{+4-x-2m} + \\ + (n-x)H_2O + (x-n+m)H^+, \quad (1)$$

из которой видно, что рассматриваемый комплекс может иметь различный заряд от +2 до —4. Присутствие сульфатных групп понижает сродство циркония к гидроксильным группам, и поэтому можно предположить, что при достаточной концентрации ионов водорода возникает комплекс состава: $[Zr(SO_4)_m]^{+4-2m}$. При изучении экстракции комплекса циркония с теноилтрифторацетоном в органические растворители [1] и сорбции циркония из сернокислой среды сильнокислым катионообменником [2] было установлено, что при концентрации кислоты ниже 0,5M цирконий в растворе находится главным образом в виде комплекса с положительным или нулевым зарядом, и его состав можно изобразить формулами: $(ZrSO_4)^{2+}$, $[Zr(SO_4)_2]$.

При повышенной концентрации комплексообразующего компонента более стойкими будут высшие члены ряда, соединения с отрицательным зарядом, и при соприкосновении этих соединений с сильнощелочной ионообменной смолой можно предположить следующие обменные реакции (2, 3):

$$m-(2(RNH_4)_2SO_4 + [Zr(SO_4)_m]^{+4-2m} \rightarrow (m-2)SO_4^{2-} + (RNH_4)_{2m-4}Zr(SO_4)_m, \\ (2m-4)RNH_4SO_4H + [Zr(SO_4)_m]^{+4-2m} \rightarrow (2m-4)SO_4H^- + (RNH_4)_{2m-4}Zr(SO_4)_m, \quad (2)$$

которые, однако, могут проходить при условии, что $m > 2$.

Кроме приведенной выше схемы сорбции, так же как и для урана [3], принципиально возможен ход сорбции, при котором в образовании комплекса принимает участие сульфатная группа, связанная ионообменной смолой:

$$2RNH_4SO_4H + (ZrSO_4)^{2+} \rightarrow (RNH_4)_2Zr(SO_4)_3 + 2H^+, \\ RNH_4SO_4H + [Zr(SO_4)_2] \rightarrow RNH_4[Zr(SO_4)_3]^- + H^+, \quad (3)$$

чем можно объяснить сорбцию комплексов, возникающих при низкой концентрации серной кислоты. Оба процесса сорбции зависят от состояний равновесия комплексообразования и констант этого равновесия, причем на равновесие комплексообразования оказывает влияние также равновесие обмена сульфатных ионов и комплексных анионов на ионообменнике.

Сорбция циркония анионообменником исследовалась путем изучения изменений равновесных коэффициентов распределения K_d, величины которых были определены из отношения:

$$K_d = \frac{c_r}{c_v},$$

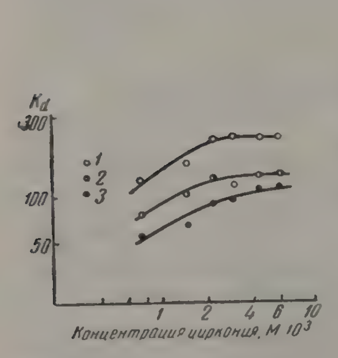
где c_r — концентрация циркония в ионообменнике, выраженная в граммах на 1000 *г* сухой смолы; c_v — концентрация циркония в водной фазе, выраженная в граммах на 1000 *мл* раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

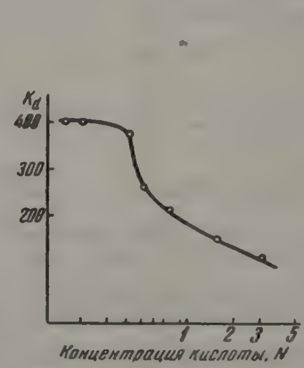
Для опытов применялся сильно щелочной фенол-формальдегидный анионообменник ОАЛ в сульфатной форме с сорбционной способностью, равной 3,16 *мг-экв/г*, при величине зерна 0,5—0,25 *мм*. Опыты проводили в колонках с площадью сечения 1 *см*². Колонны наполняли смолой, переведенной в сульфатную форму раствором 2*N* серной кислоты, высота слоя составляла 25 *см*.

Стандартный раствор циркония готовили следующим образом. 2,5 *г* окисла циркония превращали в сернокислую соль сплавлением с избытком кислого сернокислого калия. Сплав был выщелачен водой и отфильтрован от твердого остатка. Из раствора в горячем состоянии была осаждена аммиаком гидроокись циркония. Осадок промывали до нейтральной реакции и растворяли в избытке горячей разбавленной серной кислоты. Раствор доводили до 250 *мл*. Таким же способом приготовлялся раствор циркония в хлористоводородной кислоте. Концентрация полученных стандартных растворов контролировалась весовым методом (путем взвешивания окисла) и комплексометрическим титрованием [4, 5].

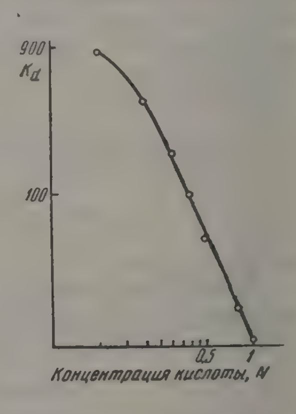
Коэффициенты распределения определялись обычным путем по уменьшению концентрации циркония в водной фазе после достижения равновесия их. Изменение в зависимости от первоначальной концентрации циркония и концентрации кислоты в растворе показано на фиг. 1 и 2.



Фиг. 1. Зависимость K_d от концентрации циркония:
1 — 0,75 *N* серная кислота; 2 — 1,5 *N* серная кислота; 3 — 3 *N* серная кислота



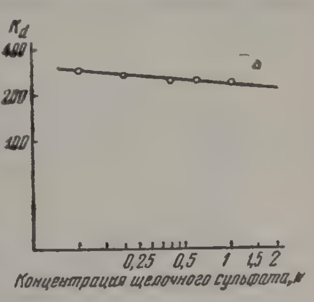
Фиг. 2. Зависимость K_d от концентрации серной кислоты



Фиг. 3. Зависимость K_d от концентрации хлористоводородной кислоты

Для проверки предположения, что сорбция происходит по схеме 3, была проведена сорбция из хлористоводородной среды смолой, функциональные группы которой содержали сульфатный анион. Результаты данного опыта не доказывают однозначности хода сорбции, так как

концентрация серной кислоты, возникающей при обмене хлоридных и сульфатных ионов между раствором и смолой, хотя и равняется величине порядка 10^{-2} *M*, все же в 10 раз превышает первоначальную концентрацию циркония в растворе. Этим опытом подтвердилось предположение, что верхняя часть кривой на фиг. 2 почти параллельна оси *x*, т. е. что в этой области коэффициент распределения очень мало зависит от концентрации кислоты в растворе (фиг. 3). Резкое падение величины коэффициента распределения в пределах 0,4—0,7 *N* кислоты нельзя объяснить влиянием ее концентрации вследствие обменного равновесия, а только исключительно ее влиянием на состав комплекса в растворе. Однако в этой области величина K_d порядка 10^2 достаточна для полной сорбции циркония при малых скоростях в колонне. Если изменение K_d было вызвано только изменением концентрации комплексообразующего компонента, т. е. анионов SO_4^{2-}, то в случае, если часть этих анионов будет присутствовать в виде растворимой сульфатной соли, должна получиться зависимость, подобная изображенной на фиг. 2. Для проверки этого предположения исследовалось изменение коэффициента распределения в растворах 0,5 *N* серной кислоты, в которых концентрация сернокислого аниона повышалась в пределах 0,1—1,5 *N* путем добавки сульфата натрия.



Фиг 4. Зависимость K_d от концентрации сульфатов щелочных металлов

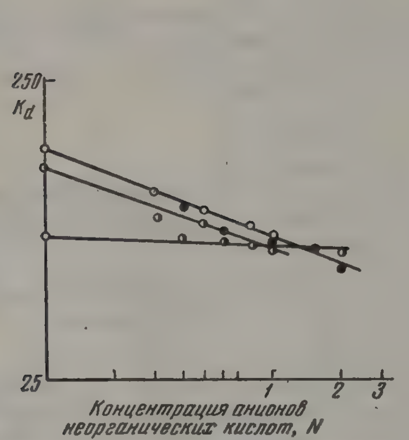
Полученная зависимость, изображенная на фиг. 4, показывает, что сульфаты влияют на величину коэффициента распределения в гораздо меньшей степени, чем свободная серная кислота. Поэтому вероятнее всего, что на характер кривой, изображенной на фиг. 2, имеет влияние рост концентрации водородных ионов.

Было проведено также исследование изменения K_d в присутствии анионов других неорганических кислот, которые добавлялись в раствор в виде натриевых солей. Основное внимание уделялось анионам сильных кислот, как, например, анионам хлорнокислых солей, которые не образуют комплексных соединений с цирконием, а также слабо комплексообразующим анионам хлоридов и нитратов. Величины коэффициентов распределения определялись описанным выше способом, причем концентрация посторонних анионов в растворе колебалась в пределах 0,05—2 *N*. Полученные зависимости показывают, что три исследуемых аниона уже в концентрациях порядка 10^{-1} *N* снижают величину K_d и их влияние возрастает в следующем порядке: анионы хлоридов, нитратов, хлорнокислых солей. На фиг. 5 эти зависимости в логарифмической шкале имеют линейный характер.

Измерения, произведенные в присутствии хлоридов, показали, что в определенных пределах концентраций величина K_d не зависит от концентрации серной кислоты, а только от концентрации постороннего аниона. Влияние упомянутых выше анионов исследовалось также в динамических условиях, так как значительное снижение величины K_d должно вызвать прохождение части циркония через колонну в элюат. Отдельные опыты сорбции проводились с таким расчетом, чтобы в колонне указанных размеров задерживалось 46,7 *мг* циркония при постоянной скорости протекания 1 *мл/мин* из объема 50 *мл* 0,5 *N* серной кислоты, в которой концентрация хлоридов и нитратов колебалась в пределах 0,2—3 *N*, хлорнокислых солей в пределах 0,2—2 *N*. Остаток раствора из слоя смолы был вытеснен 20 *мл* 0,5 *N* серной кислоты, а в элюате цирконий определялся комплексометрическим титрованием. По полученным результатам были построены кривые, изображенные на фиг. 6. На форму ниж-

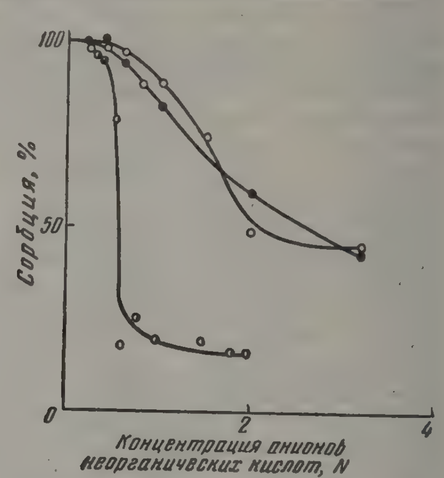
ней части кривых оказало влияние изменение условий опыта, вызвавшее их перегиб.

Для определения влияния исследуемых анионов имеет значение только верхняя часть кривых, которая показывает не только то, что все три соли уже при концентрации 0,5 N вызывают прохождение части циркония через колонну, но и растущее влияние присутствия исследованных анионов в приведенном выше порядке. Этому явлению трудно дать удовлетворительное объяснение. Нельзя предположить, что хлорнокислые соли образуют комплексные соединения, так как комплексные соединения этих солей неизвестны. Комплексные нитраты и хлориды циркония хотя и существуют, но значительно менее стойки, чем соответствующие сульфатные соединения. Более вероятно следующее объяснение: сорбция протекает по схеме 3, но в результате обмена ионов происходит снижение количества сульфатных групп в ионообменной смоле. Этому объяснению противоречит тот факт, что равновесие такого обмена ионов должно быть сдвинуто в сторону образования сульфатных ионов, при отношении концентраций сульфатных ионов к посторонним >1. В пользу этого предположения может служить порядок, в котором возрастает влияние этих анионов, симбатный с ростом их сродства к ионообменным смолам.



Фиг. 5. Зависимость K_d от концентрации анионов неорганических кислот:

○ — 0,5N H_2SO_4 + NaCl; ● — 0,75N H_2SO_4 + + NaCl; ◑ — 0,5N H_2SO_4 + $NaNO_3$; ◐ — 0,75N H_2SO_4 + $NaClO_4$



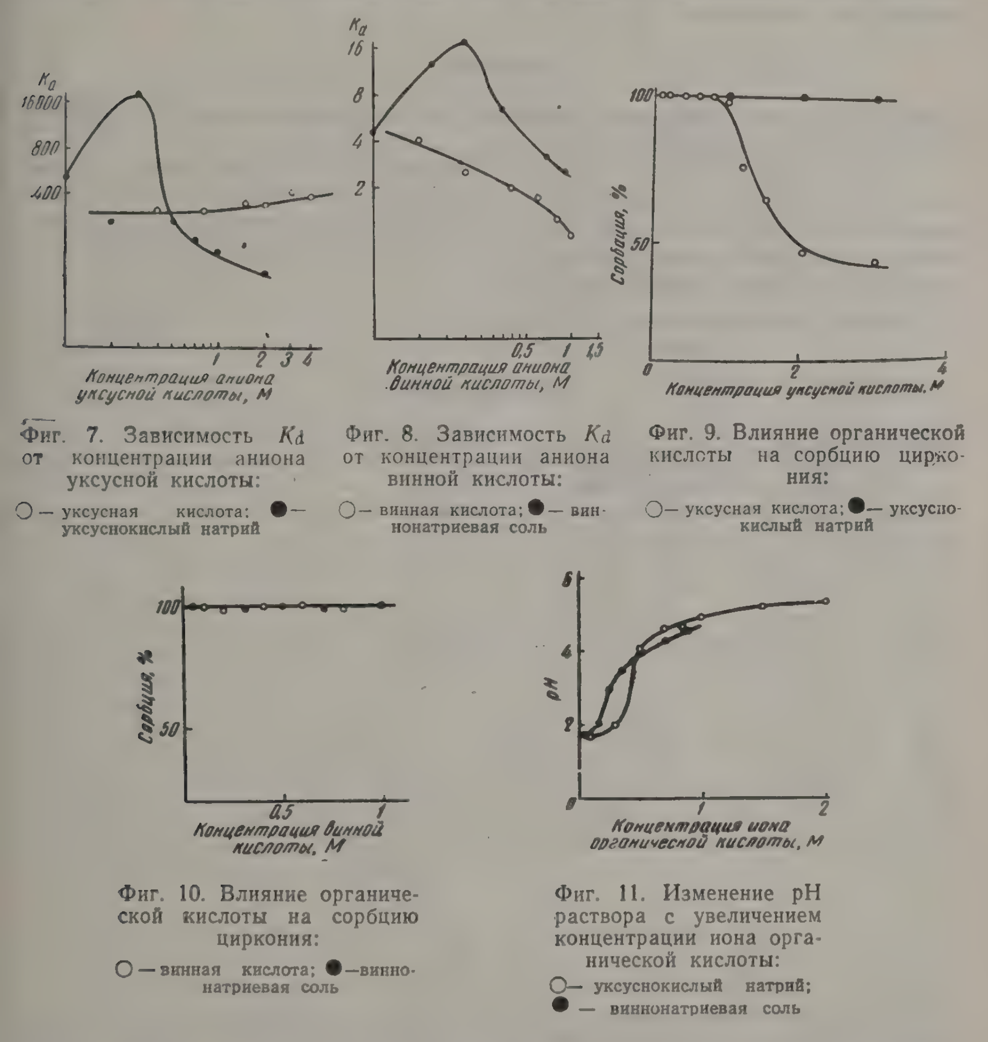
Фиг. 6. Влияние анионов неорганических кислот на сорбцию циркония:

○ — NaCl; ● — $NaNO_3$; ◑ — нижняя кривая $NaClO_4$

Аналогичным образом изучалось влияние органических кислот на сорбцию циркония по равновесным коэффициентам распределения в среде 0,5 N серной кислоты, содержащей избыток органической кислоты (концентрация уксусной кислоты изменялась в пределах 0,2—4 M, концентрация винной кислоты в пределах 0,1—1 M); было установлено, что уксусная кислота на сорбцию практически не влияет, потому что в очень кислой среде практически не происходит диссоциации этой кислоты. При высокой концентрации уксусной кислоты наблюдается незначительный рост величины коэффициента распределения (фиг. 7). Присутствие винной кислоты, наоборот, в несколько раз повышает величину коэффициента распределения, что, вероятно, вызвано сорбцией винного комплекса ионообменной смолой (фиг. 8). Опытами сорбции 46,7 *мг* циркония на ионообменнике из среды 0,5 N серной кислоты, взятой в объеме 50 *мл*, в которой растворялись переменные количества органической кислоты (концентрация уксусной кислоты максимум 3 M, концентрация винной

кислоты 1 *М*), было доказано, что во всех случаях происходит количественная сорбция циркония (фиг. 9, 10).

При изучении влияния щелочных солей органических кислот на сорбцию циркония было установлено, что щелочные соли органических кислот, являясь солями сильной щелочи и слабой кислоты, влияют на сорбцию главным образом тем, что вызывают рост pH раствора, из



Фиг. 7. Зависимость K_d от концентрации аниона уксусной кислоты:

○ — уксусная кислота; ● — уксуснокислый натрий

Фиг. 8. Зависимость K_d от концентрации аниона винной кислоты:

○ — винная кислота; ● — виннонатриевая соль

Фиг. 9. Влияние органической кислоты на сорбцию циркония:

○ — уксусная кислота; ● — уксуснокислый натрий

Фиг. 10. Влияние органической кислоты на сорбцию циркония:

○ — винная кислота; ● — виннонатриевая соль

Фиг. 11. Изменение pH раствора с увеличением концентрации иона органической кислоты:

○ — уксуснокислый натрий; ● — виннонатриевая соль

которого производится сорбция (фиг. 11). Уменьшение концентрации свободной серной кислоты в растворе вызывает рост коэффициента распределения до определенного максимума в соответствии с зависимостью, показанной на фиг. 2. При дальнейшем росте концентрации органического аниона в обоих случаях происходит падение величины коэффициента распределения; анион уксусной кислоты в указанных пределах концентраций ведет себя как соль сильной кислоты и вызывает сильное падение величины коэффициента распределения (фиг. 7).

Как в присутствии винной кислоты, так и в присутствии ее соли происходит сорбция циркония не в виде сульфатного комплекса, а в виде винного комплекса; рост концентрации винной соли за пределы 0,2 *М* вызывает также падение величины коэффициента распределения, которое происходит из-за вытеснения винного комплекса избытком винных ионов (фиг. 8). В пределах исследованных концентраций, которые

зависят от малой растворимости образующейся кислой виннонатриевой соли, величина коэффициента распределения достигает порядка 10^3, т. е. большего значения, чем при сорбции сульфатного комплекса. Поэтому при прохождении сульфатного раствора циркония, содержащего избыток виннонатриевой соли (в пределах концентраций 0,1—0,8 *M*), было установлено, что в границах исследованных концентраций сорбция происходит полностью (фиг. 10).

ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция циркония сильнощелочным анионообменником в среде сульфатных анионов.

2. Показана возможность использования сорбции комплексных соединений циркония ионообменной смолой для различных аналитических и препаративных целей в неорганической химии. Сорбция весьма селективна и сорбированный элемент можно легко вытеснить из колонны обычными минеральными кислотами.

Научно-исследовательский рудный институт
Прага

Поступило
29.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Connik, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3182 (1949).
2. V. Špaček, Диссертация, Прага, 1956.
3. T. V. Arden, J. Chem. Soc. 1956, 1596.
4. Б. В. Владимирова, Заводск. лаборатория 22, 529 (1956).
5. J. S. Fritz, Analyt. Chem. 27, 1653 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

А. П. РУДЕНКО, А. А. БАЛАНДИН и И. И. ГРАЩЕНКО

О ДВУХ МЕХАНИЗМАХ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА НА СИЛИКАГЕЛЕ

В настоящее время исследователи все более убеждаются в том, что углеобразование в условиях крекинга и пиролиза представляет собой поликонденсацию адсорбированных на катализаторе исходных веществ или некоторых продуктов их предварительного превращения [1—8]. Вместе с тем, взгляд на уголь, образующийся при пиролизе органических веществ, как на элементарный («чистый») углерод, введенный еще Бертло [9] и поддерживавшийся рядом исследователей [10—12], постепенно вытесняется представлением об угле как продукте поликонденсации бензольных ядер или других промежуточных соединений [13—20]. Процесс углеобразования, являющийся в общем случае поликонденсацией некоторого исходного материала, в каждом конкретном случае проявляется в специфическом механизме, определяемом природой исходного материала. Это — либо дегидроконденсация бензола [3], либо полимеризация дивинила [2], либо поликонденсация уксусного альдегида [8] и т. д. Если с изменением условий пиролиза изменяется исходный для углеобразования материал, то должен измениться и механизм этого процесса. Одним из нас подобное явление наблюдалось ранее [3] в виде двух разных механизмов углеобразования при пиролизе толуола, *о*-ксилола и мезитилена: один — при сравнительно низких температурах, другой — при высоких. Наряду с этим было отмечено существование всего лишь одного механизма углеобразования при пиролизе бензола в том же температурном интервале (500—900°). Данная работа представляет собой более подробное исследование этого факта на большом числе примеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на автоматизированной проточной установке для гетерогенно-каталитических исследований с системой косвенного регулирования температуры [21], позволявшей легко подбирать нужную температуру и поддерживать ее с точностью ±0,2° при 800°. Установка имела вставной кварцевый реактор, позволяющий извлекать и взвешивать катализатор и образующийся на нем уголь без демонтажа установки [3, 22]. Опыты проводились в интервале 500—900° при атмосферном давлении. В качестве катализатора применялся измельченный до 1—2 *мм* и очищенный силикагель марки КСМ в количестве 5,0 *мл*. Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора. Реагирующее вещество (табл. 1) вводилось со скоростью 4,78 *мл/час*. Продолжительность каждого опыта — 2 часа. Перед опытом и после опыта прибор промывался азотом. Уголь учитывался непосредственным взвешиванием с точностью 0,0001 *г*, летучие продукты дегидроконденсации — по анализу количественно собранного катализата с точностью 1% от определяемой величины. Кроме того, производились анализы газообразных

продуктов на приборе ВТИ и разгонки катализатов на ректификационной колонке, эффективностью 30 теоретических тарелок. Выделенные при разгонке вещества идентифицировались по температурам кипения, показателям преломления и качественным реакциям. Более подробно методика описана в работе [3].

Таблица 1

Константы исходных углеводородов

Исходный углеводород	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол	79,1 (743)	0,8790	1,5013
Толуол	109,2 (748)	0,8669	1,4965
m-Ксилол	135,7—136,2 (749)	0,8649	1,4980
о-Ксилол	140,5—141,0 (745)	0,8824	1,5058
р-Ксилол	135,5—136,0 (746)	0,8601	1,4964
Этилбензол	135,5—136,5 (757)	0,8652	1,4960
Мезитилен	160,5—161,0 (749)	0,8623	1,4996
Кумол	148,7—149,0 (741)	0,8636	1,4918

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как следует из фиг. 1, скорость углеобразования при пиролизе бензола неуклонно увеличивается с ростом температуры, в то время как в случае толуола, *m*-ксилола и мезитилена ее рост при повышении температуры претерпевает задержку в специфичной для каждого из этих углеводородов области температур и примерно при 7—9% превращения исходного углеводорода в уголь. Начало задержки роста скорости углеобразования для толуола — 745°, для *m*-ксилола — 695° и для мезитилена — 660°. Если сопоставить результаты анализов контактных газов (табл. 2) и разгонки катализатов (табл. 3) для опытов при темпера-

Таблица 2

Результаты анализов контактных газов

Исходный углеводород	Температура опыта в °C	Состав контактных газов в об. %		
		водород	непредельные	предельные
Бензол	842	100	0	0
Толуол	636	100	—	—
	690	86	—	14
	786	49	~1	50
m-Ксилол	659	100	—	—
	723	95	Следы	5
	787	33	~1	66
о-Ксилол	638	100	—	—
	716	92	Следы	8
	784	43	~1	56
р-Ксилол	660	~100	Следы	Следы
	722	87	»	13
	789	85	~1	14
Этилбензол	639	50	9	41
	717	51	10	40
	845	70	6	24
Мезитилен	842	38	~1	61
Кумол	789	51	8	40

турах ниже и выше указанного здесь «начала задержки», то можно видеть, что до начала задержки углеобразования в контактных газах практически отсутствует метан, а в катализатах — более легкокипящая часть, чем исходный углеводород, в то время как при более высоких температурах в газах появляются большие количества метана, а в катализатах — более легкокипящие углеводороды. Очевидно, задержка

Таблица 3

Результаты разгонки катализаторов на колонке

Исходный углеводород	Температура опыта в °C	Состав катализаторов в вес. %				Примечание
		бензольная фракция	толуольная фракция	ксилольная фракция (этилбензольная)	остаток (продукты дегидроконденсации)	
Бензол	765	77	0	0	23	
Толуол	688 785	7 34	89 36	0 0	4 29	
m-Ксилол	650 710 770	Следы 3 9	7 10 24	91 84 50	1,6 4 17	
o-Ксилол	638 705 760	1 1 10	1 8 24	97 87 49	1 4 18	
p-Ксилол	680 722 740	1 4 12	9 15 26	88 74 51	2 7 12	
Этилбензол	639 717 743	7 28 33	13 18 7	79 25* 18*	1 30 35	 8% стирола
Мезитилен	640 746	Следы 4	Следы 6	Следы 17	1,6 17	98% мезитилена 65% мезитилена
Кумол	640 738	6 28	5 14	14** 12**	15 46	60% кумола** 2% кумола**

* Этилбензольная фракция загрязнена стиролом.
** Ксилольная фракция загрязнена стиролом, а кумольная — метилстиролом.

роста скорости углеобразования для гомологов бензола сопряжена с последовательным деметилированием углеводородов и образованием более низших гомологов и, в конце концов, бензола. Очевидно также, что большое значение для осуществления деметилирования, кроме достижения определенной температуры, имеет определенная глубина превращения исходного углеводорода в уголь, достигающая к моменту «начала задержки» 7—9%, что эквивалентно созданию парциального давления водорода в сфере реакции ~350 *мм*. Следовательно, наблюдаемое в данном случае деметилирование является деструктивным гидрированием, протекающим за счет водорода, получающегося при углеобразовании. Деструктивное гидрирование разных алкилбензолов в смеси с водородом, судя по литературным данным [19, 23—29], протекает тем легче и тем глубже, чем выше температура и давление водорода.

Как следует из фиг. 1, при дальнейшем повышении температуры, выше некоторого предела, скорость углеобразования снова начинает резко возрастать и более или менее приближается к соответствующим значениям для бензола. Если подавление углеобразования было связано с процессом деметилирования исходных углеводородов, который все более и более развивался с повышением температуры, то новая активизация углеобразования, по-видимому, связана с таким изменением механизма этого процесса, которое делает возможной дегидроконденсацию бензола, получающегося при деметилировании исходных углеводородов, в противоположность их непосредственной дегидроконденсации при более низких температурах.

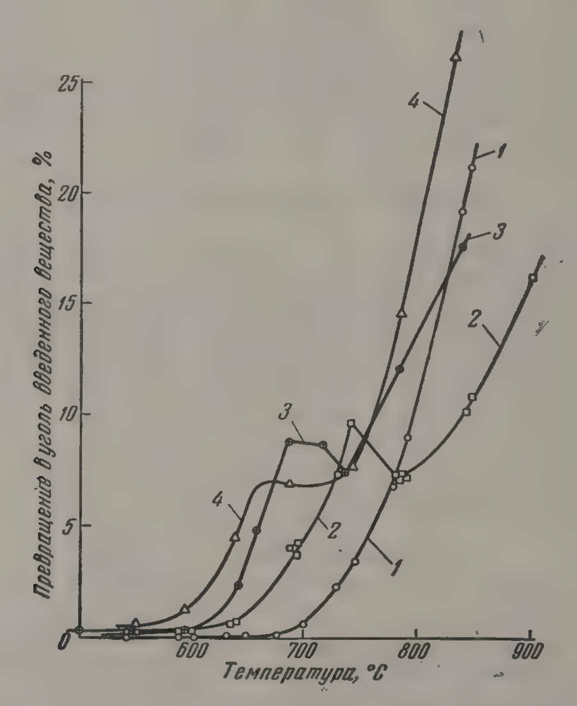
С этими выводами согласуются данные Мейера и Гофмана [30], показавшие, что при пиролизе толуола при достаточно низких температурах гладко протекает образование дибензила

$$C_6H_5-CH_3+H_3C-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5+H_2,$$

при высоких же температурах идет образование p-дитолила

$$H_3C-C_6H_5+C_6H_5-CH_3 \longrightarrow H_3C-C_6H_4-C_6H_4-CH_3+H_2,$$

т. е. что энергетическая вероятность разрыва связи $C—H_{алиф}$ при низкой температуре выше, чем связи $C—H_{аром}$, а при высокой температуре — наоборот.



Фиг. 1. Температурный ход углеобразования при пиролизе бензола и алкилбензолов на силикагеле:
1 — бензол; *2* — толуол; *3* — *m*-ксилол; *4* — мезитилен

В связи с этим низкотемпературный механизм углеобразования, осуществляемый через непосредственную дегидроконденсацию исходных углеводородов, нужно представлять в виде последовательных реакций дегидроконденсации исходного углеводорода с углистым веществом через алкильные заместители подобно образованию дибензила. Бо́льшая энергетическая вероятность таких реакций дегидроконденсации по сравнению с дегидроконденсацией через бензольные ядра в условиях низкотемпературного механизма углеобразования из гомологов бензола подтверждается исключительно низкими скоростями углеобразования из самого бензола в этих условиях (см. фиг. 1).

Высокотемпературный механизм углеобразования в таком случае нужно представить в виде последовательных реакций дегидроконденсации исходных углеводородов или продуктов их превращения с углистым веществом через ядра подобно образованию дитолила. Такие реакции дегидроконденсации становятся более вероятными энергетически при высокой температуре, что подтверждается сближением величин ско-

ростей углеобразования для гомологов бензола и самого бензола в области высокотемпературного механизма (см. фиг. 1). Некоторые отличия в скоростях углеобразования из бензола и его гомологов свидетельствуют о том, что высокотемпературный механизм представляет собой дегидроконденсацию через ядра исходных гомологов бензола и их продуктов предварительного превращения, в том числе и бензола, а не только дегидроконденсацию получающегося при деметилировании бензола. В случае пиролиза самого бензола высокотемпературный механизм углеобразования проявляется в чистом виде, а так как для него возможна только дегидроконденсация через ядра — имеет место всего лишь один механизм углеобразования.

Смена низкотемпературного механизма углеобразования высокотемпературным связана с уменьшением энергетической вероятности реакций дегидроконденсации между алкильными группами и увеличением энергетической вероятности реакций дегидроконденсации между ядрами ароматических углеводородов, что определяет преимущественное течение тех или других реакций, и сопряжена с развитием гидрогенолиза алькильных групп у исходных углеводородов.

Существование двух механизмов углеобразования подтверждается также и в опытах с *о*- и *р*-ксилолом, этилбензолом и кумолом. Как следует из фиг. 2, характерный излом кривых углеобразования наблюдается в случае всех изученных нами алкилбензолов. Существуют особенности, специфичные для каждого углеводорода, и общие особенности для близких по строению углеводородов, которые выражаются в высоте температур начала задержки углеобразования, в различиях степени превращения в уголь и пр. Так, изомерные ксилолы почти не отличаются друг от друга по этим характеристикам. Для этилбензола температура начала задержки такая же, как и для ксилолов, но степень превращения в уголь — значительно меньшая. Для кумола наблюдается подобная же особенность по сравнению с мезитиленом, причем кумол и этилбензол дают практически совпадающие результаты в области высокотемпературного механизма.

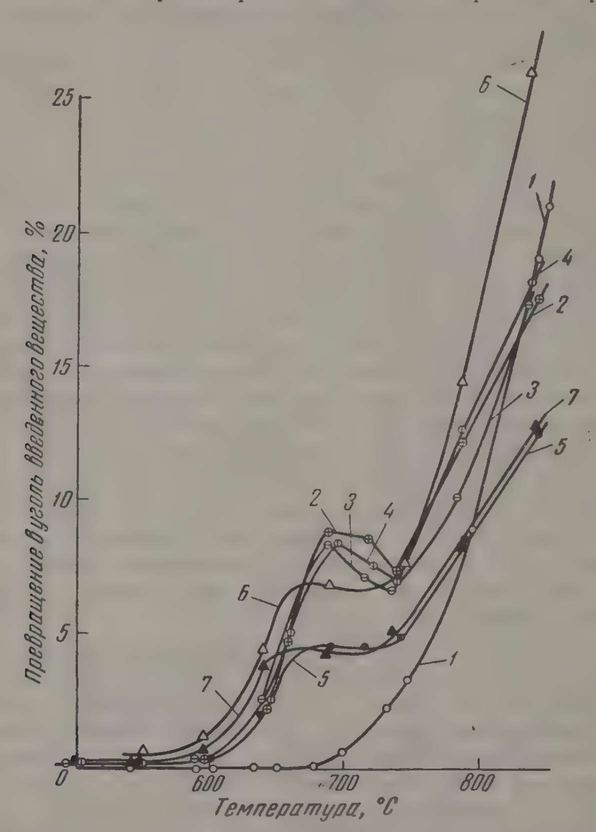
Одинаковые температуры начала задержки углеобразования для ксилолов и этилбензола, а также для мезитилена и кумола, по-видимому, свидетельствуют об одинаковой легкости отщепления одной метильной группы от изомерных веществ. В таком случае температуру задержки углеобразования надо рассматривать как температурную границу устойчивости метильных групп гомологов в условиях пиролиза. Наиболее легко отщепляется одна метильная группа от мезитилена и кумола (660°); труднее — от ксилолов и этилбензола (695°); наиболее трудно — от толуола (745°).

Судя по составу контактных газов и катализата (см. табл. 2 и 3), в случае этилбензола и кумола имеет место значительный крекинг, который, по-видимому, также сопряжен со сменой механизма углеобразования, как и деструктивное гидрирование. Благодаря дополнительной роли реакций крекинга смена механизмов углеобразования в случае этилбензола и кумола наступает при значительно меньших глубинах превращения исходных углеводородов в уголь, чем в случае метилбензолов (см. фиг. 2).

Весь рассмотренный материал говорит о том, что процесс углеобразования при пиролизе алкилбензолов и бензола имеет специфические черты для каждого углеводорода. Смена механизмов углеобразования в случае алкилбензолов также обусловлена изменением природы исходного для углеобразования материала. Наличие одного механизма углеобразования в случае бензола объясняется сохранением неизменного бензольного ядра и его свойств во всем изученном интервале температур (500—900°), что вполне согласуется с существующим представлением об особой термической устойчивости бензольного ядра [16, 31]

и о большей прочности С—С связей ядра по сравнению с С—Н связями [32].

Процесс углеобразования во всех указанных случаях является многостадийным течением реакций дегидроконденсации либо самих исходных углеводородов, либо определенных продуктов их предварительного превращения, ибо только в таком случае в специфических особенностях этого процесса может отразиться природа исходного углеводорода и ее изменения, что и отмечается нами. Поэтому неправильными должны быть представления об углеобразовании как о распаде углеводородов

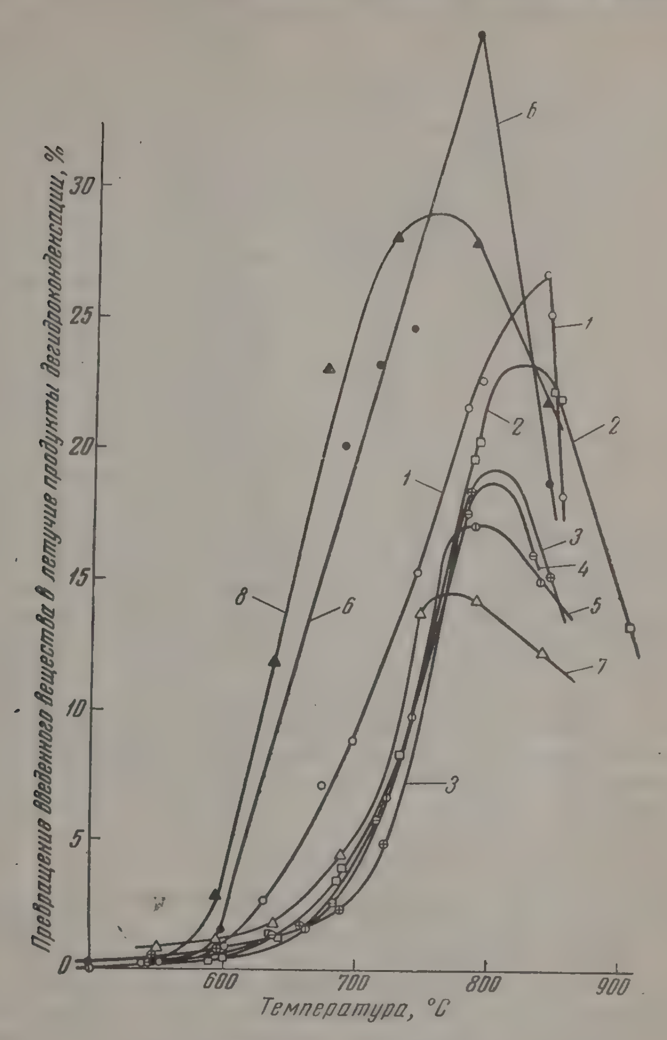


Фиг. 2. Температурный ход углеобразования при пиролизе бензола и алкилбензолов на силикагеле:
1 — бензол; 2 — *m*-ксилол; 3 — *o*-ксилол; 4 — *p*-ксилол; 5 — этилбензол; 6 — мезитилен; 7 — кумол

на свободный углерод и водород, а также представления об образовании угля из простейших свободных радикалов, предварительно получающихся из распадающегося углеводорода. Если бы это было так, то не обнаружилось бы никаких специфических особенностей в процессе углеобразования при пиролизе различных углеводородов.

При пиролизе изучавшихся углеводородов, наряду с углем, получались летучие продукты дегидроконденсации, уносимые в условиях опыта вместе с парами катализата и не попадающие в состав «углистого вещества». Согласно литературным данным, основная масса этих продуктов падает на бимолекулярные продукты дегидроконденсации (дифенил, дибензил, дитолилы, диксилилы, димезитил и другие соответственно исходным: бензолу, толуолу, ксилолам, мезитилену и др.); кроме того, имеется небольшое количество продуктов дегидроконденсации трех, четырех и более молекул исходного углеводорода и некоторые другие

продукты [3, 30, 33—37]. Несмотря на очевидную генетическую связь этих продуктов с углистым веществом, получающимся, как мы считаем, в результате дегидроконденсации тех же самых исходных, смена механизмов углеобразования не отражается на скоростях образования этих продуктов (фиг. 3), т. е. образование летучих продуктов дегидроконден-



Фиг. 3. Температурный ход образования летучих продуктов дегидроконденсации при пиролизе бензола и алкилбензолов на силикагеле.

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — m-ксилол; 4 — o-ксилол; 5 — p-ксилол; 6 — этилбензол; 7 — мезитилен; 8 — кумол

сации и процесс углеобразования протекают независимо друг от друга. По-видимому, летучие продукты дегидроконденсации не играют существенной роли в качестве исходного материала для углеобразования, т. е. поликонденсация идет в основном за счет исходных веществ или некоторых более простых продуктов их предварительного превращения.

В скоростях образования летучих продуктов конденсации проявляются вполне определенные закономерности в связи со строением исходных углеводородов. Обращает на себя внимание тот факт, что скорости образования летучих продуктов из метилбензолов имеют меньшую величину, чем из бензола (см. фиг. 3), в то время как следовало бы

ожидать обратного положения, учитывая, что энергетическая вероятность образования радикалов бензола и аналогичных ему из метилбензолов значительно выше, чем радикала фенила из бензола [38]. Таким образом, этот факт не объясним по радикальной схеме Райса при предположении о предварительном образовании ароматических радикалов. По-видимому, свободные ароматические радикалы не играют заметной роли в реакциях дегидроконденсации, а наблюдаемый эффект может быть объяснен тем, что, несмотря на большую энергетическую вероятность бимолекулярной дегидроконденсации через алкильные группы, чем через бензольные ядра, при низких температурах, этот процесс идет с меньшей скоростью из-за малой вероятности правильного расположения реагирующих молекул. В случае же бензола меньшая энергетическая вероятность конденсации ядер компенсируется большей вероятностью правильного расположения молекул. При высоких температурах сама бимолекулярная дегидроконденсация через ядра становится энергетически более выгодной. В полном согласии с таким объяснением находится закономерное уменьшение величины максимальных выходов летучих продуктов дегидроконденсации в ряду: бензол, толуол, *m*-, *o*-, *p*-ксилол, мезитилен (см. фиг. 3 и табл. 4). Резко повышенные по сравнению с бензолом скорости образования летучих продуктов конденсации из этилбензола и кумола (см. фиг. 3) также не говорят в пользу радикальной схемы реакции, так как повышение скорости образования продуктов конденсации здесь вполне закономерно в связи с возможностью полимеризации образующихся при пиролизе стирола и метилстирола (см. примечания к табл. 3).

Таблица 4

Максимальные степени превращения бензола и его гомологов в летучие продукты дегидроконденсации

Исходный углеводород	Максимальное превращение введенного углеводорода в %	Температурное положение максимума в °С
Бензол	27	845
Толуол	24	825
m-Ксилол	19	810
o-Ксилол	19	810
p-Ксилол	17	795
Этилбензол	37	790
Мезитилен	14	765
Кумол	29	755

ВЫВОДЫ

1. Существуют два механизма углеобразования при пиролизе алкилбензолов на силикагеле: низкотемпературный (до температуры 600—745°) и высокотемпературный (при температуре выше 740—785°), имеющие свои специфические особенности для каждого углеводорода.

2. Углеобразование при пиролизе бензола в интервале температур 500—900° протекает только по одному высокотемпературному механизму.

3. Процесс углеобразования во всех изученных случаях представляется поликонденсацией (многостадийной дегидроконденсацией) исходных углеводородов и некоторых продуктов их предварительного превращения. По низкотемпературному механизму происходит дегидроконденсация исходных алкилбензолов с углистым веществом преимущественно через алкильные группы; по высокотемпературному механизму дегидроконденсация исходных углеводородов и продуктов их предварительного деалкилирования происходит преимущественно через бензольные ядра.

4. В реакциях дегидроконденсации не имеет существенной роли предварительное образование свободных ароматических радикалов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Thomas, Industr. and Engng Chem. **41**, 2564 (1949).
2. J. L. Dart, R. T. Savage, C. G. Kirbride, Chem. Engng Progr. **45**, 102 (1949).
3. А. П. Руденко, Диссертация, М., 1953.
4. Е. А. Андреев, Б. В. Клименок, О. В. Крылов, Т. И. Андрианова, С. З. Рогинский и М. М. Сахаров, Докл. АН СССР **96**, 781 (1954).
5. R. E. McMahon, Industr. and Engng Chem. **47**, 844 (1955).
6. Б. В. Клименок, Е. А. Андреев и В. А. Гордеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 525.
7. И. Я. Тюрасов, А. Н. Бушин, Р. К. Михайлов и Е. А. Сарычева, Ж. физ химии **31**, 93 (1957).
8. Г. Стегнер, А. А. Баландин и А. П. Руденко, Изв. АН СССР. Отд. хим н. **1959**, 1896.
9. M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. **4**, 451 (1866); **12**, 143 (1867).
10. R. Cross, Kansas City Testing Labor Bull. **25**, 282 (1928).
11. S. I. M. Auld, A. E. Dunstan, Industr. and Engng Chem. **13**, 803 (1926).
12. И. В. Сальников, Азерб. нефт. х-во **6**, 30 (1926).
13. J. E. Zanetti, G. Egloff, Industr. and Engng Chem. **9**, 350 (1917).
14. B. T. Brooks, Industr. and Engng. Chem. **18**, 521 (1926).
15. А. Н. Саханов и М. Д. Тиличеев, Крекинг в жидкой фазе, Нефтьиздат, М.— Л., 1928, стр. 142.
16. Г. И. Краснокутский и М. С. Немцов, Ж. общ. химии **4**, 132 (1934).
17. М. С. Немцов, Сб. «Деструктивное гидрирование топлива», ОНТИ, М.—Л., 1934.
18. М. Д. Тиличеев и В. К. Щитиков, Нефт. х-во, № 1, 51 (1937).
19. М. С. Немцов, Успехи химии **7**, 1667 (1938).
20. С. Н. Обрядчиков, Механизм и химизм каталитического крекинга, М.— Л., 1946.
21. А. П. Руденко, «Система косвенного автоматического регулирования температуры в электрических печах», Изд. ФВИНИТИ, М., 1958, № П—58—102/11.
22. А. П. Руденко и Т. А. Словохотова, Заводск. лаборатория **21**, 121 (1955)
23. J. W. Cobb, S. F. Dufton, Chem. Frade. J. **63**, 197 (1918).
24. M. J. Bradly, S. W. Parr, Chem. and Metall. Engng **27**, 737 (1922).
25. V. Haensel, I. R. Donaldson, Industr. and Engng Chem. **42**, 582 (1950).
26. М. Г. Гоникберг, Успехи химии **24**, 22 (1955).
27. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 109.
28. P. M. Pitts, Z. E. Connor, Z. N. Zeum, Industr. and Engng Chem. **47**, 740 (1955).
29. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 43.
30. H. Meyer, A. Hofmann, Monats. Chem. **37**, 681 (1916).
31. А. А. Введенский и А. В. Фрост, Ж. физ. химии **2**, 542 (1932).
32. F. Haber, Ber. **29**, 2694 (1896).
33. M. Berthelot, Ann. chim. phys. [4], **9**, 445 (1866); **12**, 5 (1867).
34. H. Schmidt, G. Schultz, Ann. chimie **203**, 118 (1880).
35. G. Mannich, Ber. **40**, 164 (1907).
36. W. E. Bachmann, H. T. Clarke, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2091 (1927).
37. К. А. Андрианов, Ф. А. Квитнер и В. Титова, Проморган. хим. **4**, 161 (1937).
38. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 245.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

А. А. БАЛАНДИН, Г. И. ЛЕВИ и *Е. Л. БРОУДЕ* *

О РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В КОНТАКТЕ С АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ **

Методы мультиплетной теории позволяют рассчитать последовательность реакций превращения органических молекул в присутствии катализатора [2, 3], энергии связи которого с атомами реагирующих молекул известны. Одним из таких катализаторов может служить активированный уголь, изучению адсорбционных и каталитических свойств которого посвящены классические исследования Зелинского с сотрудниками.

Имеется большое количество работ и патентов, касающихся достаточно универсальных каталитических свойств угля (см. [4, 5]), в частности, его способности быть катализатором дегидрогенизации [6—11], необратимого катализа [1] и дегидратации [8, 12, 13]. Присоединение водорода к двойной связи в присутствии чистого угля при обычном давлении до 500° не происходит [1].

Необходимо отметить, что на поверхности любого чистого угля имеются не только одни атомы углерода. Еще в конце прошлого века было замечено связывание кислорода поверхностью угля [14]. Это явление было подробно затем изучено Шиловым (см. обзоры [15]), Дубининым [16], Фрумкиным [17, 18] с сотрудниками, а также многими другими исследователями [19—23]. Химическая адсорбция кислорода углем, приводящая, по Шилову, к образованию поверхностных окислов кислого или щелочного характера или, по Фрумкину, к образованию газового электрода, протекает легко и быстро, начиная с низких температур. Получение поверхности угля, совершенно свободной от кислорода, весьма затруднительно. Многолетние исследования школы Дубинина и проведенные расчеты [16] тем не менее показывают, что в углях высокотемпературной активации поверхностные окислы составляют приблизительно 2% от общей поверхности, что, по-видимому, не должно заметным образом сказаться на его каталитических свойствах при проведении реакции в условиях, когда все компоненты находятся в паровой фазе.

При пропускании циклогексанола в чистом виде или совместно с избытком N_2 или H_2 можно представить себе протекание довольно большого числа реакций, в которых исходным веществом является не только сам циклогексанол, но и первые продукты его превращения (табл. 1).

Большинство из перечисленных в табл. 1 реакций протекает на двух активных центрах (на дублете), и лишь некоторые требуют наличия

---

* Е. Л. Броуде — молодой талантливый химик, воспитанник МГУ, погибший на фронте во время Великой Отечественной войны.

** Настоящее исследование, проведенное под руководством А. А. Баландина, начато в 1940 г. Е. Л. Броуде и продолжено Г. И. Леви; часть результатов, полученных совместно с Н. Д. Зелинским, была выделена в отдельное сообщение [1].

либо секстета, либо подходящим образом расположенных двух дублетов или двух триплетов. Как известно, дегидрогенизация на секстете так, как она протекает на Pt, Pd, Ni (радиус атомов $r_a = 1{,}38—1{,}24$ Å) и некоторых других металлах, на угле не должна иметь места по гео-

Таблица 1

Последовательность реакций превращения циклогексанола

Номер по пор.	Реакция	Энергетический барьер—E'' в *ккал*, вычисленный по [2]
1	Дегидрогенизация циклогексанола до циклогексанона	139,3
2	Дегидратация циклогексанола до циклогексена	146,6
3	Необратимый катализ циклогексена на двух триплетах (в расчете на одну молекулу циклогексена и с учетом возникающего напряжения связей)	≥153,7; <165,7
4	Дисмутация циклогексанона по тому же механизму (в расчете на одну молекулу в енольной форме)	≥153,7; <165,7
5	Восстановление циклогексанола водородом до циклогексана	156,3
6	Совместная дегидратация двух молекул циклогексанола до эфира	156,5
7	Восстановление фенола водородом до бензола	159,3
8	Гидрогенолиз связи С—С циклогексанового кольца	165,7
9	Гидрогенизация циклогексена до циклогексана	165,7
	То же с учетом сопряжения, возникающего с «двойными» связями графита	до 203,0
10	Дегидрогенизация циклогексанового кольца по реберному механизму (отщепление первых двух атомов водорода)	166,5
11	Совместная дегидратация двух молекул фенола до эфира	168,6
12	Совместная дегидрогенизация двух молекул бензола до дифенила	171,7
13	Совместная дегидрогенизация двух молекул циклогексана (или молекулы циклогексана и бензола)	176,2
14	Образование $C_6H_5 \cdot C_6H_5, C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}, C_6H_5 \cdot C_6H_{11}$, протекающее с отщеплением H_2O_2 или образованием гидроперекисей	216—221
15	Гидрогенизация бензольного кольца по дублетному или секстетному механизму	>223
16	Дегидрогенизация циклогексанового кольца по секстетному механизму с учетом возникающих напряжений связей	≥486
	То же, но без учета напряжений	>540

метрическим соображениям [24]. Можно, однако, представить такое симметричное расположение шестичленных колец на поверхности угля ($r_a = 0{,}71$ Å), когда налицо будет конфигурация активных центров (в качестве которых принимаем атомы углерода, обозначенные на фиг. 1, выполненном в масштабе, жирными точками), необходимая для имитации протекания реакций на секстете или двух триплетах.

В таком случае мы имеем все необходимые данные для вычисления последовательности всех возможных реакций по величинам высоты энергетического барьера E'' десорбционной стадии, которую, в соответствии с расчетом, принимаем в качестве лимитирующей скорость. Результаты вычислений, сделанных на основании величин средних энергий

связи [25, 26], даны также в табл. 1. При выполнении расчета степень двоесвязанности в графите не учитывалась (за исключением реакции 9, где сделана специальная оговорка *).

Дегидрогенизация циклогексанола

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C(H)–O(H)} \cdot \text{C}_\text{к} \cdot \text{C}_\text{к} \quad E'' = +Q_{C_\Delta = O} + Q_{H-H} - Q_{C_\Delta - C_к} - Q_{O_\Delta - C_к} - 2Q_{H - C_к} =$$

$$= 104{,}7 + 104{,}18 - 73{,}8 - 76{,}9 - 2 \cdot 98{,}75 \approx -139{,}3 \text{ ккал}$$

Дегидратация циклогексанола

$$E'' = +Q_{H-O} + Q_{C_\Delta = C_\Delta} - Q_{O - C_к} - Q_{H - C_к} - 2Q_{C_\Delta - C_к} =$$

$$= 110{,}8 + 74{,}45 - 85{,}5 - 98{,}75 - 2 \cdot 73{,}8 \approx -146{,}6 \text{ ккал}$$

Восстановление циклогексанола водородом

$$E'' = +Q_{H-O} + Q_{C-H} - Q_{O-C_к} - 2Q_{H-C_к} - Q_{C-C_к} =$$

$$= 110{,}8 + 98{,}75 - 85{,}5 - 2 \cdot 98{,}75 - 82{,}87 \approx -156{,}3 \text{ ккал},$$

где Q — средняя энергия связи; к — катализатор; Δ — вхождение в трехчленное кольцо.

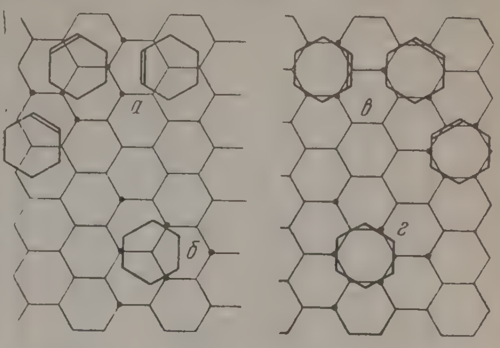
В случаях реакций 1, 2 и 10 необходимо было учесть, что при адсорбции двух связанных между собой углеродных атомов (или атомов С—О) молекулы у углеродного атома катализатора образуется трехчленное кольцо и неизбежно возникает соответствующее значительное напряжение связей (см. обсуждение результатов). Во всех этих случаях в расчет брались величины энергии связи С—С в циклопропане или С—О в окиси этилена [26]. Напряжение связей возникает также в случаях реакций 3, 4 и 16, но оценка его влияния на величину энергии связи может быть сделана лишь весьма приближенно, что и отражено в табл. 1.

Что касается реакции дисмутации циклогексанона ($3C_6H_{10}O \rightleftarrows 2C_6H_{11}OH + C_6H_5OH$), протекающей на различных металлических и окисных катализаторах [27, 28], то она имеет место и в случае чистого угольного катализатора, как это показали наши прямые опыты. Как и предыдущие исследователи, мы предполагаем, что в реакции участвуют молекулы циклогексанона в енольной форме, содержание которой, по

* Учет степени двоесвязанности в графите привел бы к некоторому увеличению абсолютной величины E'', особенно значительному в случае реакций 7, 11, 12, 14 и 15.

Пользуемся случаем отметить, что расчет последовательности реакций по высоте энергетического барьера был предложен одним из нас для моно- или квазимономолекулярных реакций. Для бимолекулярных реакций он также принципиально применим. Однако следует отдавать себе отчет в том, что для бимолекулярных реакций полученный результат носит значительно более приближенный характер, так как не отражает дополнительных трудностей (кинетических, стерических, адсорбционных), связанных с бимолекулярным механизмом. Возможно, что это обстоятельство объясняет, по крайней мере частично, высокие величины рассчитанных значений E''.

последним данным [29], составляет в жидкой фазе >50%, а в паровой близко к 100%. В таком случае для реакции дисмутации будет действительна та же схема протекания реакции, которая принята для циклогексена, и, следовательно, та же величина E'', поскольку оценить влияние группы OH на энергии связей C—C кольца пока невозможно.



Фиг. 1. Схемы протекания реакций необратимого катализа циклогексена и дисмутации енольной формы циклогексанона (*а*), а также дегидрогенизации циклогексана (*б*) на поверхности угля; *в* и *г* — соответственные вторые возможные варианты тех же схем

Далее необходимо было провести термодинамический расчет рассматриваемых реакций. Отсутствие необходимых табличных данных не позволяло рассчитать константы равновесия для всех без исключения перечисленных в табл. 1 реакций. В тех случаях, когда расчет был возможен, он проведен нами лишь в первом или нулевом приближении, так как точно оценить среднюю погрешность всех исходных данных и расчета в целом не представлялось возможным; для ΔH и ΔS ряда реакций погрешность составит во всяком случае не менее нескольких *ккал/М* (или *кал/М · град*, в то время как ΔC_p не превысит 6 *кал*. Для циклогексанола перерасчет на парообразное состояние сделан путем вычисления $\Delta H_{исп}{}^{25°}$ соответствующими методами [30, 31], исходя из величины $\Delta H^{161°}_{исп} = 10{,}9$ *ккал/М* [32] и т. крит. 377° [33]. Энтропийная поправка рассчитана по уравнению $\Delta S = \frac{\Delta H^{25°}_{исп}}{T} + R\ln\frac{p_1}{p_2}$, где $p_2 = 760$ *мм*, $p_1{}^{25°} = 1{,}7$ *мм* [34]. Для циклогексанона $\Delta H^{25°}_{сбр(г)}$ найдено из теплоты сгорания * в пренебрежении разницей температуры в 5°, аS(г)$^{25°}$ рассчитана из данных работ [35, 36]. Оценка $\Delta H^{25°}_{сбр(г)}$ для фенола сделана приближенно. Остальные величины для расчетов почерпнуты из справочников [37, 38].

Если провести расчет равновесных выходов по двум первоначальным основным и параллельным направлениям превращения циклогексанола, т. е. определить равновесные концентрации циклогексена x и циклогексанона y, как в случае введения в реакцию чистого циклогексанола, так и при пропускании его в токе N_2 или H_2, взятых в количестве 1,6 *М* на 1 *М* спирта, то оказывается, что при 400° и 1 *атм* x превышает y в первом и втором случае приблизительно в 200 раз, а в третьем (при избытке H_2) — в 40 000 раз.

Если учесть все приведенные выше расчеты (табл. 1 и 2) и тот ранее установленный факт, что водород не присоединяется к циклогексену в присутствии угля [1], можно рассчитывать обнаружить в продуктах реакции превращения циклогексанола значительные количества циклогексена, меньшие — циклогексанона и циклогексана, еще меньшие — бензола, фенола ** и эфиров при условии, что последние вообще будут образовываться. Проведение реакции в избытке водорода должно привести к снижению циклогексанона (и возможно фенола), снижению количества бензола или, быть может, полному его отсутствию и некоторому увеличению количества циклогексана. При увеличении тем-

* Определена С. М. Штехер (МГУ).

** Образованию фенола — продукта дисмутации — препятствует непрерывно поступающий в систему второй продукт дисмутации — циклогексанол.

Таблица 2

Данные термодинамического расчета

Номер по пор.	Реакция	Степень приближения	K_p 300°	400°	500°
1	Дегидрогенизация циклогексанола	1	9,33	$5{,}47\cdot10^{1}$	$2{,}04\cdot10^{2}$
2	Дегидратация циклогексанола	1	$2{,}72\cdot10^{4}$	$1{,}40\cdot10^{5}$	$4{,}75\cdot10^{5}$
3	Необратимый катализ циклогексена	1	$3{,}06\cdot10^{7}$	$1{,}94\cdot10^{7}$	$2{,}31\cdot10^{6}$
4	Дисмутация циклогексанона — по данным работы [36]	2	$4{,}51\cdot10^{1}$	$2{,}04\cdot10^{2}$	$1{,}43\cdot10^{3}$
5	Восстановление циклогексанола водородом до циклогексана	1	$1{,}11\cdot10^{6}$	$3{,}92\cdot10^{4}$	$3{,}32\cdot10^{4}$
6	Восстановление циклогексанола углем с выделением CO_2	0	$2{,}4\cdot10^{13}$	—	$7{,}1\cdot10^{12}$
7	То же с выделением CO	0	$3{,}7\cdot10^{2}$	—	$2{,}9\cdot10^{4}$
8	Гидрогенолиз С—С-связи в циклогексане	1	$1{,}02\cdot10^{-2}$	$9{,}52\cdot10^{-3}$	$9{,}03\cdot10^{-3}$
9	Гидрогенолиз С—С-связи в циклогексаноле с образованием гексанола-1	1	4,29	1,39	$8{,}98\cdot10^{-1}$
10	Гидрогенизация циклогексена	1	$1{,}25\cdot10^{3}$	$3{,}4\cdot10^{1}$	2,31
11	Образование дифенила:				
	а) из двух молекул бензола	1	$1{,}65\cdot10^{-4}$	$2{,}05\cdot10^{-4}$	$2{,}40\cdot10^{-4}$
	б) $2C_6H_5OH_{(г)} + C_{(тв)} \rightleftarrows C_6H_5\cdot C_6H_5{}_{(г)} + H_2O_{(г)} + CO_{(г)}$	0	$7{,}2\cdot10^{4}$	—	$4{,}0\cdot10^{4}$
	в) $4C_6H_5OH_{(г)} + C_{(тв)} \rightleftarrows 2C_6H_5\cdot C_6H_5{}_{(г)} + 2H_2O_{(г)} + CO_{2(г)}$	0	$9{,}5\cdot10^{15}$	—	$2{,}6\cdot10^{12}$
	г) $2C_6H_5OH_{(г)} + C_{(тв)} \rightleftarrows C_6H_5\cdot C_6H_5{}_{(г)} + H_2O_{(г)} + CO_{(г)}$	0	$7{,}2\cdot10^{4}$	—	$4{,}0\cdot10^{4}$
	д) $C_6H_6{}_{(г)} + C_6H_5OH_{(г)} \rightleftarrows C_6H_5\cdot C_6H_5{}_{(г)} + H_2O_{(г)}$	0	$1{,}6\cdot10^{3}$	—	$3{,}3\cdot10^{1}$
	е) $2C_6H_6{}_{(г)} + CO_{2(г)} \rightleftarrows C_6H_5\cdot C_6H_5{}_{(г)} + H_2O_{(г)} + CO_{(г)}$	1	$1{,}5\cdot10^{-5}$	—	$1{,}4\cdot10^{-4}$
	ж) $2C_6H_6{}_{(г)} + CO_{(г)} \rightleftarrows C_6H_5\cdot C_6H_5{}_{(г)} + H_2O_{(г)} + C_{(тв)}$	1	$3{,}3\cdot10^{1}$	—	$2{,}4\cdot10^{-2}$

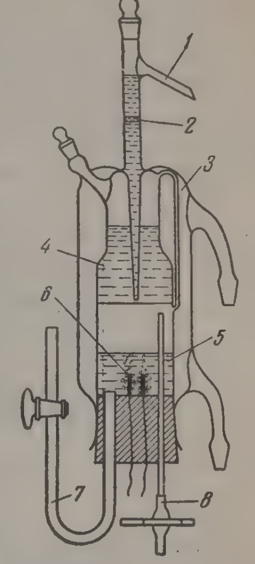
пературы выход циклогексена должен заметно возрастать, выход фенола — также, но в меньшей степени, а в опытах с избытком водорода определенно ожидать можно лишь увеличения количества циклогексана и циклогексена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Работа проводилась в обычной установке проточного типа с кварцевой трубкой (16 *мм*). Температура печи поддерживалась в пределах $\pm1°$, электролитический H_2 и N_2 [39] тщательно очищались от кислорода и осушались. Циклогексанол после взбалтывания с активированным углем перегонялся при 160,5° (758,5 *мм*); т. замерз. 23—24°; n_D^{26} 1,4638; подача его в печь осуществлялась при помощи несколько

* Проведена с участием лаборанта Э. П. Филипповой (Микос).

видоизмененной электролитической бюретки Вассерберга [40] (фиг. 2) при постоянной температуре 30°. Активированный уголь, приготовленный из химически чистой сахарозы обжигом ее в муфельной печи с последующей активацией в токе CO_2 во вращающейся печи в течение 6 час. при 800—850° до 40—45% обгара, имел зольность 0,01—0,03%, насыпной уд. вес 0,30 *г/см³*, активность по эфиру часовую 10%, суточную 42%, поверхность по адсорбции J_2 из раствора 185—200 *м²/г*, поверхность по адсорбции н. пентана (определялась Е. П. Максимовой весовым методом с откачкой при 400°) 332 *м²/г;* после проведения опытов поверхность угля несколько снизилась, соответственно до 141—147 *м²/г* (по J_2) и 300 *м²/г* (по n-C_5H_{12}) *. Ввиду того что активность угля во время опытов значительно снижалась, то для получения воспроизводимых результатов: а) пропускалось каждый раз над катализатором строго постоянное количество циклогексанола и б) перед каждым опытом уголь активировался двукратным пропусканием одной и той же порции водяного пара с предварительным и последующим продуванием N_2 в течение 2 час. при 450°. Наблюдениями [41—43]



Фиг. 2. Электролитическая бюретка:

1 — выход в реактор; *2* — клапан из стеклянного фильтра с помещенной на нем каплей ртути (при отсутствии в системе перепадов давления необходимость иметь клапан отпадает); *3* — рубашка для термостатирования; *4* — подаваемое вещество; *5* — 20%-ный раствор щелочи; *6* — Pt-или Ni-электроды; *7* — трубка для заливания щелочи; *8* — трубка для быстрого выпуска гремучей смеси и прекращения подачи

установлено, что обработка угля водой к возрастанию его поверхностной окисленности не приводит.

Анализ отходящих газов проводился на приборе ВТИ только в опытах с чистым циклогексанолом. Жидкий катализат взвешивался до и после отделения водного слоя, сушился безводным Na_2SO_4 и в двух парных навесках анализировался на содержание циклогексанона (оксимное титрование [44]) и циклогексена (бромометрически [45]); точность анализа, проверенная на искусственно составленных смесях, была ±1%. В отдельных случаях для объединенных из нескольких идентичных опытов безводных катализатов определялись спектры комбинационного рассеяния света. Фенол и дифенил прочно удерживались поверхностью угля, а поэтому в составе катализата отсутствовали; они находились в водном конденсате, образующемся при активации катализатора водяным паром; после отделения дифенила фенол определялся титрованием [44]. В пустой кварцевой трубке пиролиз циклогексанола начинался при ~500°. Всего проведено свыше 100 опытов; результаты типичных опытов представлены в табл. 3.

Спектры комбинационного рассеяния света были сняты на приборе ИСП-51 со средней камерой, обладавшей линейной дисперсией ~30 *Å/мм* в области $\lambda \approx 4500$ Å. Из-за недостаточной величины линейной дисперсии количественные результаты не могли быть получены. Однако расшифровка спектров позволила определить относительные количества входящих в катализат веществ (в табл. 4 они перечислены в порядке убывания).

Частот, характерных для эфирной связи или нециклических соединений, а также для пятичленного кольца, в спектрах не обнаружено.

* Работа проводилась с тремя порциями угля, близкими по своим константам. Одна серия опытов, результаты которой приведены в табл. 5, проведена на березовом активированном угле зольностью 0,41% и суточной активностью по эфиру 55,5%.

Приводим далее результаты опытов, поставленных отдельно для определения влияния температуры на количество образующегося циклогексана (табл. 5) и установления факта протекания реакции дисмутации циклогексанона (табл. 6).

Таблица 3

Влияние условий опыта на состав катализата

Количество угля 2,2 *г*, продолжительность опыта 36 мин., количество вводимого циклогексанола 7,5 *г*, скорость подачи 0,2 *мл/мин* (30°); молярное отношение $C_6H_{11}OH:N_2$ (или H_2) 1 : 1,6

Номер по пор.	Вводимые вещества	Температура в °С	Содержание в катализате[а)] в %	
			циклогексанона	циклогексена
1	Циклогексанол [б,в]	400	2,2—3,0	31,2—31,8
2	Циклогексанол + H_2[в]	200	0,6	35,0
3	То же	300	0,7	68,0
4	»	400	1,5	67,0
5	»	500	19,3	28,0
6	Циклогексанол + N_2	200	0,9	12,2
7	То же	300	1,1	47,8
8	»	400	2,7	51,0
9	»	450	11,6	39,3
10	»	500	16,9	25,2

Примечание. [а] В табл. 3 указан состав катализата, а не выход, так как последний следовало бы рассчитывать, исходя из равновесного, что практически сделать невозможно; величины выхода в процентах от „теоретического" (т. е. 100%-ного) будут близки к приведенному в табл. 3 процентному составу катализата.

[б] Приведены результаты опытов на разных образцах угля одного и того же метода приготовления. Состав отходящих газов в об. %; $CO \sim 0,5$, $CO_2 \sim 0,5$, непредельные углеводороды $\sim 1-2$, остальное—H_2.

[в] Дифенил появляется в незначительных количествах— несколько миллиграмм в каждом опыте, начиная с 300° (повышение температуры практически не изменяет количества дифенила); т.пл. 68° после перекристаллизации из спирта; проба смешанного плавления с чистым дифенилом депрессии не обнаруживает (69°); кристаллы идентифицированы в поляризационном микроскопе. Фенол появляется, начиная с 200°; конденсат после активации катализатора водяным паром содержит при 200—300°—0,008, при 400°—0,04 при 500°—0,1 вес. % фенола.

Таблица 4

Результаты оптического анализа

Вводимые вещества	Температура опыта в °С	Относительные количества веществ в составе катализата
Циклогексанол + N_2	400	Циклогексен, циклогексанол, циклогексан, бензол, циклогексанон
То же	450	Циклогексен, циклогексанол, циклогексанон, циклогексан, бензол
То же	500	Циклогексан, циклогексен, циклогексанон, бензол, циклогексанол
Циклогексанол + H_2	500	Циклогексен, циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, бензол

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как видно из сравнения опытных данных с результатом теоретического расчета последовательности реакций по величинам E'', из перечисленных в табл. 1 шестнадцати реакций имеют место все пять первых реакций. Этим реакциям соответствуют наименьшие абсолютные значения E'' — от 139,3 до 156,3 *ккал*. Ни одна из реакций с большей

величиной вычисленного энергетического барьера, доходящей до 200 *ккал* и более, не протекает. Опытная и теоретическая последовательность реакций совпадают, насколько об этом можно судить при данной сложности состава катализата и связанности между собой ряда реакций, за тем исключением, что на опыте в продуктах всегда преобладает циклогексен, в то время как наименьшую абсолютную величину E'' имеет реакция, приводящая к образованию циклогексанона. Однако если учесть сказанное выше относительно соотношения величин равновесных выходов этих двух продуктов (стр. 617), а также и то обстоятельство, что часть образующегося циклогексанона расходуется в реакции дисмутации, то это кажущееся исключение получает простое объяснение.

Таблица 5

Результаты опытов по определению зависимости выхода циклогексана от температуры

Количество угля 11,6 *г*, скорости пропускания циклогексанола и H_2—те же, что и раньше

Температура в °C	Состав катализата в % на пропущенный циклогексанол*		
	циклогексан	циклогексен	циклогексанон
370	4,3	6,2	0
400	23,0	22,7	13,0
400	20,6	22,3	13,2
475	39,2	18,0	13,0

* Количество остальных продуктов реакции не устанавливалось.

Остается лишь не вполне ясным появление в продуктах дифенила, хотя и в небольших количествах. Образование его по любому из гипотетических механизмов имеет энергетический барьер, значительно более высокий, чем, например, реакции образования эфиров или гидрогенизации циклогексена, которые в наших опытах не имели места. Не приведенная в табл. 1 величина — E'' для реакции образования дифенила путем совместной дегидратации бензола и фенола составляет, если не учитывать сопряжения бензольных колец с системой двойных связей графита, всего 151,8 *ккал*. Однако не учитывать сопряжение было бы неправильным; оно неизбежно возникнет, и это приведет к возрастанию значения —E'' до 170—180 *ккал*. Поэтому приходится предположить, что дифенил получается в результате участия в реакции угля не в качестве катализатора, а в качестве ее компонента. Это может происходить либо таким образом, что уголь играет роль восстановителя при взаимодействии двух молекул фенола (окисляясь, возможно, лишь с поверхности), либо иначе, когда поверхностные окислы угля являются окислителями при отщеплении атомов водорода от двух молекул бензола, например: $2C_6H_6+CO=C_6H_5\cdot C_6H_5+H_2O+C$. Учитывая, что в газообразных продуктах реакции окислы углерода почти отсутствуют, последний путь образования дифенила (термодинамически возможный — см. расчет в табл. 2, сделанный в пренебрежении изменением энергетической характеристики поверхностных атомов или группировок) является наиболее вероятным.

Таблица 6

Реакция дисмутации циклогексанона

Количество угля 1,6 *г*, скорость пропускания чистого циклогексанона 0,2 *мл/мин*, температура 400°

Приблизительный состав катализата в %					
циклогексанон	циклогексанол	фенол	циклогексен	циклогексан	бензол
10	50	30	2	5	2

Незначительное содержание окислов углерода в газообразных продуктах реакции указывает и на то, что образование циклогексана в наших опытах имело место лишь за счет необратимого катализа циклогексена и восстановления циклогексанола водородом, а не за счет восстановления последнего углем, как это указывалось в работе Зелинского и Гавердовской [46]. Это противоречие может быть объяснено специфическими особенностями взятого ими угля, имевшего активность по эфиру 54,5% и заполнявшего каталитическую трубку на протяжении 40 *см*.

В заключение остановимся на отмеченной выше необходимости учитывать возникающие напряжения связей в мультиплетном комплексе. Эта необходимость возникает в данном случае потому, что катализатором является уголь, а не металл (или окисел). Как известно металлическая и ковалентная связи различны. Для металлов характерно значительное разнообразие валентных состояний и высокая плотность электронных уровней. Отсюда следует, что направление их связей с атомами реагирующих молекул не будет строго фиксировано в пространстве, а следовательно незачем учитывать напряжение. Напротив, находящимся в узлах решетки графита* атомам углерода присуща строгая направленность связей. Действительно, расчет показывает, что, если не учитывать возникающего в этом случае напряжения, то абсолютная величина E'' окажется неправдоподобно завышенной. Так, например, в случае легко идущей реакции дегидратации циклогексанола получим $E'' = -174{,}7$ *ккал* (вместо $-146{,}6$ *ккал* при учете напряжения), т. е. энергетический барьер такой же величины, как и для реакции совместной дегидрогенизации двух молекул циклогексана до дициклогексила, которая, по крайней мере до 500°, вовсе не имеет места.

В направленности валентных связей углеродных атомов катализатора с атомами реагирующих молекул и их значительно более ковалентном характере следует искать также второе возможное объяснение того факта, что расчетные величины E'' получаются столь большими. Напомним, что наш расчет предполагает полный разрыв связей в момент реакции, а не относится, как это следовало бы, к седловинной точке потенциальной поверхности. Совпадение рассчитанной последовательности реакций с наблюдаемой на опыте показывает, однако, что оба ряда величин симбатны друг другу.

За снятие спектров и помощь в их расшифровке выражаем благодарность П. П. Шорыгину и И. П. Яковлеву.

ВЫВОДЫ

1. Продуктами превращения циклогексанола над активированным углем в токе H_2 и N_2 при 200—500° являются: циклогексен, циклогексанон, циклогексан, бензол, фенол и дифенил.

2. По уравнениям мультиплетной теории рассчитаны энергетические барьеры соответствующих реакций и найдена их теоретическая последовательность. Показана необходимость учета напряжений связи в мультиплетном комплексе для случая угольного катализатора.

3. Проведен термодинамический расчет равновесий ряда реакций в первом и нулевом приближениях.

4. Установлен факт протекания реакции дисмутации циклогексанона на чистом угле, начиная с 200°.

5. Результаты опытов находятся в согласии с последовательностью реакций превращения циклогексанола, рассчитанной по мультиплетной теории с учетом термодинамических ограничений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.IX.1958

---

* Беспорядочным нагромождением фрагментов которой является структура активированного угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и Г. И. Леви, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 819.
2. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **12**, 338 (1942); Ж. русск. хим. о-ва **62**, 703 (1930).
3. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Ж. общ. химии **11**, 225 (1941).
4. E. Krczil, Technische adsorptionsstofe in der Kontaktkatalyse, L., 1938.
5. С. Беркман, Д. Морелл и Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, Гостоптехиздат, М.— Л., 1949.
6. А. А. Летний, Ж. русск. хим. о-ва **9**, 78, 269 (1877).
7. H. Jahn, Ber. **13**, 983 (1880).
8. T. Bahr, Ber. **64**, 2258 (1931).
9. G. Lemoine, Compt. rend. **144**, 357 (1907).
10. Б. Молдавский, Ф. Беспрозванная, Г. Камушер и М. Кобыльская, Ж. общ. химии **7**, 1840 (1937).
11. П. Сабатье, Катализ в органической химии, ГХТИ, М.— Л., 1934.
12. G. Lemoine, Bull. [4] **3**, 851, 935 (1908).
13. R. Boehner, C. Andrews, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2503 (1916).
14. C. Baher, J. Chem. Soc. **51**, 248 (1887); **47**, 349 (1885).
15. Л. К. Лепинь, Ж. физ. химии **5**, 276 (1934); Успехи химии **9**, 533 (1940); **15**, 258 (1946).
16. М. М. Дубинин, Успехи химии **24**, 513 (1955).
17. С. Д. Левина, Успехи химии **9**, 196 (1940).
18. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии **14**, 441 (1940); А. Н. Фрумкин, Успехи химии **18**, 9 (1949).
19. O. Ruff, P. Mautner, Kolloid. Beihefte **26**, 312 (1928).
20. S. Weller, T. Young, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4155 (1948).
21. Trans. Faraday. Soc. **34**, 1040 и сл. (1938).
22. J. chim. phys. **47**, № 3—6 (1950) — конференция и дискуссия.
23. J. Kipling, Quart. Rev. **10**, 1 (1956).
24. А. А. Баландин, сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционноспособности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 461.
25. В. Н. Кондратьев, Успехи химии **26**, 861 (1957).
26. Г. И. Леви, А. А. Баландин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
27. А. П. Терентьев и А. Н. Гусева, Докл. АН СССР, **52**, 135 (1946); А. Н. Гусева, Диссертация, М., МГУ, 1946; Вестник МГУ, № 1, 131 (1947).
28. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии **22**, 1147 (1952).
29. W. Hückel, Theoret. Grundlangen der Org. Chem., 8 Auflag., L., 1956, стр. 268—275.
30. О. Хауген и К. Ватсон, Физико-химические расчеты в технике, М.— Л., 1941, стр. 147.
31. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, М.— Л., 1953, стр. 219.
32. J. Mathews, P. Fehlandt, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3212 (1931).
33. Н. Н. Нагорнов и Л. А. Ротинянц, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа **3**, вып. 1. 162 (1926).
34. T. Jordan, «Vapor. Press. Org. Comp.», JP, N. Y.— L., 1954.
35. A. Cubberly, M. Mueller. J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1149 (1946); **69**, 1535 (1947).
36. Е. Н. Зильберман, Хим. пром-сть, № 3, 152 (1954).
37. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949.
38. F. Rossini и др., «Select. Val. of Chem. Thermod. Prop.», Circ. NBS-500, W-1952; F. Rossini и др., «Select. Val. of Phys. Thermod. Prop.», P-1953.
39. G. Moger, W. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).
40. В. Э. Вассерберг, Передовой научно-технический опыт, Бюллетень ВИНИТИ, тема 9, № П-57—47/3, 1116, 1957.
41. P. Emmett, Chem. Rev. **43**, 69 (1948).
42. F. Long, K. Sykes, Proc. Roy. Soc. **193A**, 377 (1948).
43. R. Anderson, P. Emmett, J. Phys. Chem. **56**, 756 (1952).
44. К. Бауэр, Анализ органических соединений, М., 1953.
45. K. Rosenmund, W. Kuhnhenn, Ber. **56**, 1262 (1923).
46. Н. Д. Зелинский и М. В. Гавердовская, Ber. **64**, 435 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

В. М. АКИМОВ, А. А. СЛИНКИН, Л. Д. КРЕТАЛОВА и А. М. РУБИНШТЕЙН

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА $NiO - Al_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 4. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛИ ИЗ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННЫХ ГИДРООКИСЕЙ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

В наших предыдущих работах [1—3] по исследованию NiO—Al_2O_3-катализаторов, полученных совместным осаждением гидроокисей никеля и алюминия и последующим прокаливанием этих гидроокисей, было показано, что такие катализаторы в пределах концентраций NiO от 0 до 50 мол.% при температурах прокаливания 400° и выше представляют собой однофазную систему с кубической гранецентрированной решеткой типа шпинели. Предметом настоящей статьи является исследование процесса и условий образования шпинельной структуры из совместно осажденных гидроокисей никеля и алюминия и упорядочения ее при термической обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную смесь гидроокисей осадили при 20° небольшим избытком 10%-ного NH_4OH из раствора, содержавшего нитраты алюминия и никеля в молярном отношении 2 : 1 (или в пересчете на Al_2O_3 и NiO — 1 : 1). Осадок, тщательно промытый декантированием, высушили при 100° в сушильном шкафу в течение 6 час. Отдельные порции просушенного осадка подвергали 6-часовому нагреванию в тигельной печи при

Таблица 1

Состав образцов

Номер по пор.	Температура прокаливания в °С	Состав образцов в вес. %			Состав в молярных долях
		NiO	Al_2O_3	H_2O	
1	100	23,7	32,7	43,6	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 7,6\ H_2O$
2	150	26,2	36,0	37,8	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 6,0\ H_2O$
3	200	29,0	40,0	31,0	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 4,4\ H_2O$
4	250	37,0	51,1	11,9	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 1,3\ H_2O$
5	300	36,9	50,9	12,2	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 1,4\ H_2O$
6	350	38,9	53,6	7,5	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,8\ H_2O$
7	400	40,4	55,6	4,0	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,4\ H_2O$
8	450	40,4	55,7	3,9	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,4\ H_2O$
9	500	40,4	55,8	3,8	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,4\ H_2O$
10	700	41,2	56,9	1,9	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,2\ H_2O$
11	800	41,4	57,1	1,5	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,15\ H_2O$
12	900	41,7	57,4	0,9	$NiO\cdot Al_2O_3\cdot 0,1\ H_2O$
13	1200	42,0	58,0	0	$NiO\cdot Al_2O_3$

Таблица 2

Величины межплоскостных расстояний *d* в Å и относительных интенсивностей *I* дифракционных линий

Твердый раствор гидроокисей никеля и алюминия или гидроалюмината никеля								Шпинель $NiAl_2O_4$																		Индексы отражений шпинели
100°		150°		200°		250°		300°		350°		400°		450°		500°		700°		800°		900°		1200°		
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	
						ср	4,7																			
ср	4,3	ср	4,4	ср	4,4																					
						ср	4,1																			
осл,	3,6$_5$	осл	3,6	сл	3,6	сл	3,5																			
оосл	2,90	осл	2,95	осл	3,00	оосл	2,83									оосл	2,80	осл	2,85	оосл	2,85	осл	2,85	срсл	2,82	(022)
осл	2,50	сл	2,48	сл	2,52	срсл	2,45	срсл	2,43	ср	2,40	ср	2,41	яср	2,40	я	2,41	ср	2,41	срсл	2,41	яср	2,41	оя	2,41	(113)
		осл	2,22																							
ссл	2,01	оосл	2,09	осл	1,96	ср	2,03	ср	2,01	я	2,01	я	2,02	я	2,02	оя	2,01	я	2,02	яср	2,01	я	2,00	я	2,00	(004)
		оосл	1,87																							
		оосл	1,73																							
оосл	1,62	оосл	1,60	сл	1,50	оосл	1,57									осл	1,55	осл	1,56	оосл	1,56	осл	1,55	ср	1,54	(333)
сл	1,46	срсл	1,46	сл	1,45	ср	1,43	ср	1,43	я	1,42	яср	1,42	я	1,42	оя	1,42	я	1,42	я	1,42	оя	1,42	оя	1,42	(044)
																								осл	1,36	(135)
																								осл	1,27	(026)
																				оосл	1,220	осл	1,220	срсл	1,220	(335)
																								ср	1,158	(444)

150—1200° (см. табл. 1), после чего каждая из них поступала на исследование и на анализ.

Содержание воды определяли по потере веса после прокаливания образца при 1200°. Отношение $NiO : Al_2O_3$ рассчитывали по данным анализа на содержание никеля в образцах. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Для исследования образцов применяли два метода: рентгенографический и магнитный. Методика рентгенографических и магнитных исследований описана в наших предыдущих статьях [1—3]. Результаты рентгеновских измерений приведены в табл. 2, а магнитных — в табл. 3.

Таблица 3

Магнитная восприимчивость образцов, рассчитанная на 1 г образца ($\chi_{обр}$) и на 1 г никеля (χ_{Ni})

Температура прокаливания в °С	$\chi_{обр} \cdot 10^6$			$\chi_{Ni} \cdot 10^6$		
	20°	80°	160°	20°	80°	160°
100	15,0	11,6	—	82,7	61,8	—
150	16,3	13,0	—	81,0	65,1	—
200	17,3	13,7	11,2	77,3	61,4	50,5
250	17,0	13,6	11,6	59,3	47,6	40,7
300	15,1	12,8	11,0	53,0	45,0	38,8
350	15,5	13,4	11,6	51,4	44,5	38,6
400	15,3	12,9	11,0	49,0	41,5	35,4
450	15,6	13,1	11,4	49,8	42,0	36,7
500	16,0	13,5	11,3	51,0	43,3	36,4
700	16,5	13,9	11,4	51,5	43,5	35,8
800	16,9	13,9	11,6	52,5	43,4	36,2
900	18,5	15,1	12,7	57,1	46,7	39,4
1200	21,3	17,0	13,8	65,0	52,0	42,3

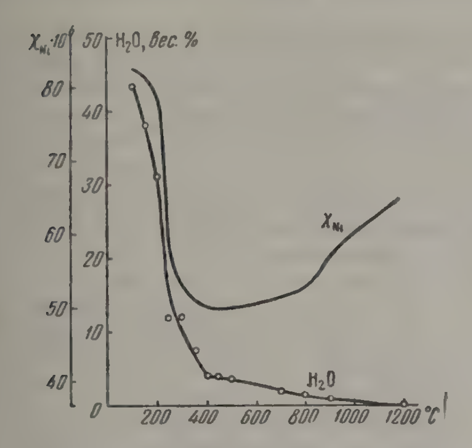
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Рассматривая величины межплоскостных расстояний d и интенсивности линий I, представленные в табл. 2, следует прежде всего отметить, что дифракционная картина, которую дают образцы, прокаленные при температурах от 100 до 250°, не является характерной ни для гидроокиси алюминия, ни для гидрозакиси никеля, а также не является аддитивной дифракционной картиной их смеси. Это обстоятельство свидетельствует о том, что мы имеем дело либо со смешанной гидроокисью никеля и алюминия, либо с твердым раствором этих гидроокисей. Работы других авторов подтверждают такой вывод. Например при осаждении щелочью французская исследовательница Лонге-Скар [4] получила гидроалюминат никеля, а Чалый и Роженко [5] — раствор $Ni(OH)_2$ в гидраргиллите. При сравнении наших рентгенографических данных с данными упомянутых авторов бросается в глаза тот факт, что химическая природа осадителя и условия осаждения сильно влияют на строение смешанной гидроокиси (или, по Лонге-Скар, гидроалюмината никеля), так как во всех трех случаях рентгенографическая картина получилась различной.

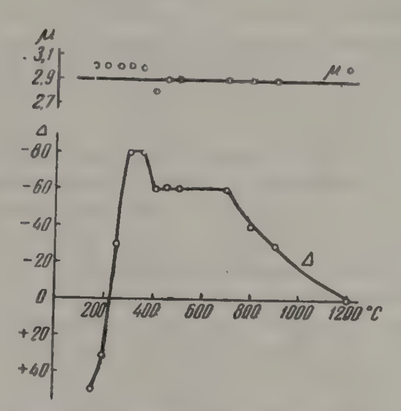
В рассматриваемой области температур магнитная восприимчивость, рассчитанная на 1 г никеля, резко падает (фиг. 1). Такое изменение восприимчивости связано с резким изменением константы Вейсса Δ, которая при 200° меняет знак, а при 300° достигает максимума (фиг. 2).

Как известно, $\Delta = \frac{-2IzS(S+1)}{3k}$, где I — обменный интеграл; z — число соседних находящихся на равных расстояниях парамагнитных ионов (парамагнитное окружение); S — векторная сумма спиновых моментов.

Из этой формулы следует, что изменение Δ может произойти как за счет изменения обменного взаимодействия I, так и за счет изменения парамагнитного окружения z. Изменение обменного взаимодействия с необходимостью должно было бы вызвать уменьшение магнитного момента μ, но, как видно из фиг. 2, величина μ при всех температурах прокаливания постоянна и равна $2{,}9 \pm 0{,}1$ μB, что характерно для Ni^{2+}.



Фиг. 1. График изменения магнитной восприимчивости образцов при комнатной температуре (рассчитана на 1 г Ni) в зависимости от температуры прокаливания. Для сопоставления приводится кривая изменения содержания воды в образцах



Фиг. 2. График изменения константы Вейсса Δ и магнитного момента μ в зависимости от температуры прокаливания

Таким образом, ясно, что изменение Δ связано только с изменением парамагнитного окружения ионов Ni^{2+}, происходящим в результате явлений разрушения геля и кристаллообразования. Действительно, из фиг. 1 видно, что при температурах 100—250° удаление из образцов основного количества воды сопровождается резким изменением магнитной восприимчивости.

Область температур 250—300° является переходной в структурном отношении. Именно в этой области происходит перестройка кристаллической решетки: образец при 300° дает на рентгенограммах дифракционную картину, совершенно отличную от таковой у образцов, прокаленных при более низкой температуре. Новая дифракционная картина совершенно идентична с той, которую дает γ-Al_2O_3, имеющая, как известно дефектную шпинельную структуру; разница заключается только в более высоких значениях полученных величин d, чем у γ-Al_2O_3, что как раз подтверждает факт наличия в этом образце шпинели *.

Перестройка кристаллической решетки сопровождается изменением характера взаимодействия ионов Ni^{2+} между собой, о чем свидетельствует изменение знака константы Вейсса, резкое увеличение ее абсолютного значения и достижения ею максимума при 300°. Эти изменения константы Вейсса находятся в соответствии с изменением рентгенографической картины в этом интервале температур. В интервале температур от 300 до 1200° идут два процесса. Во-первых, происходит упорядочение и совершенствование кристаллической решетки шпинели. Это вы-

* Большие значения d у шпинели $NiAl_2O_4$ по сравнению с значениями d у γ-Al_2O_3 объясняются тем, что при одной и той же симметрии решеток количество катионов у $NiAl_2O_4$, приходящееся на элементарную ячейку, больше, чем у γ-Al_2O_3. Кроме того, сами ионы Ni^{2+} больше по размерам ионов Al^{3+} (их радиусы равны соответственно 0,74 и 0,57Å).

ражается в том, что дифракционные линии на рентгенограммах с ростом температуры становятся более интенсивными и более резкими, что происходит также и за счет роста первичных кристаллов в результате термической обработки, и количество линий увеличивается. Во-вторых, происходит дальнейшее уменьшение содержания воды в образцах вплоть до 0,4 при 400—500°, 0,2 при 700°, 0,1 при 900° и 0 при 1200° (в молярных долях).

Как видно из фиг. 1 и 2, магнитная восприимчивость в интервале 300—700° почти не меняется и Δ остается постоянной. Это, по-видимому, обусловлено тем, что кристаллическая структура типа шпинели в основном образуется уже при 300° и с дальнейшим повышением температуры и уменьшением содержания воды происходит только упорядочение этой структуры, не связанное с перемещением ионов Ni^{2+} относительно друг друга. При дальнейшем повышении температуры прокаливания свыше 700° магнитная восприимчивость начинает заметно возрастать, а абсолютное значение Δ уменьшается. По-видимому, в интервале 700—1200°, наряду с общим упорядочением кристаллической решетки, идут также процессы перераспределения ионов Ni^{2+} между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами, приводящие к образованию обратной шпинели. Коэффициент обратимости шпинели $NiAl_2O_4$, по литературным данным, достигает значительной величины: по Ромейну — 0,76 [6], по данным работы [7] 0,69—0,81. Суммарный эффект такого перераспределения ионов Ni^{2+} сводится, очевидно, к уменьшению парамагнитного окружения z, что вызывает уменьшение абсолютного значения Δ и, соответственно, повышение магнитной восприимчивости в интервале 700—1200°.

ВЫВОДЫ

Рентгенографически и магнетохимически показано, что процесс образования шпинели из совместно осажденных гидратов окислов никеля и алюминия при термической обработке состоит из следующих стадий: а) образования твердого раствора гидроокисей никеля и алюминия или гидроалюмината никеля при совместном осаждении; б) разрушения геля и кристалообразования в интервале 100—250°, сопровождающегося резким уменьшением содержания воды; в) перестройки при 250—300° кристаллической решетки в кубическую гранецентрированную типа шпинели; г) упорядочения кристаллической решетки при 300—700° без заметного перераспределения ионов Ni^{2+}, сопровождаемого постепенным уменьшением содержания воды; е) дальнейшего упорядочения кристаллической решетки при 700—1200° с перераспределением ионов Ni^{2+} в соответствии с коэффициентом обратимости шпинели $NiAl_2O_4$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов и А. А. Слинкин, Тр. научной конференции по физике и физико-химии катализа, 20—23 марта 1958 г. в Москве.
2. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов и Л. Д. Креталова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 929.
3. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1054.
4. J. Longuet-Escard, J. chim. phys. 47, 238 (1950).
5. В. П. Чалый и С. П. Роженко, Ж. неорган. химии 2, 456 (1957).
6. F. C. Romejn, Philips Res. Repts 8, 321 (1953).
7. S. Greenwald, S. J. Pickart, F. H. Grannis, J. Chem. Phys. 22, 1597 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

М. Г. ГОНИКБЕРГ и Б. С. ЭЛЬЯНОВ

К ВОПРОСУ ОБ УЧАСТИИ РАСТВОРИТЕЛЯ В АКТИВИРОВАННОМ КОМПЛЕКСЕ В РЕАКЦИЯХ МЕНШУТКИНА

СООБЩЕНИЕ 2. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СОЛЬВАТАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ПРИ РЕАКЦИИ ПИРИДИНА С ЙОДИСТЫМ ЭТИЛОМ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ И АЦЕТОНЕ

В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты исследования кинетики реакции пиридина с йодистым этилом в этиловом спирте при 50° и давлениях до 2000 *кг/см*^{2}. Ранее были опубликованы данные, полученные одним из нас совместно с Жулиным [2], по влиянию давления на скорость той же реакции в ацетоне при 40°. В настоящем исследовании измерены изменения объема при реакции пиридина с йодистым этилом в указанных двух растворителях, а также электропроводность растворов продукта реакции — йодистого N-этилпиридиния. На основании сопоставления полученных данных с результатами работ [1, 2] проведена приближенная оценка степени сольватации активированного комплекса в изученной реакции.

Напишем общую схему протекания реакции в жидкой фазе в отсутствие и в присутствии растворителя

$$\begin{array}{ccccc} C_5H_5N + C_2H_5J & \xrightarrow{\Delta_1 V^{\neq}} & C_5H_5N \ldots C_2H_5J & \longrightarrow & C_5H_5\overset{+}{N}C_2H_5J^- \\ \Delta V_0 \downarrow & & \Delta_2 V^{\neq} \downarrow & & \Delta V_s \downarrow \\ (C_5H_5N + C_2H_5J)_s & \xrightarrow{\Delta V^{\neq}} & (C_5H_5N \ldots C_2H_5J)_s & \longrightarrow & \left[\begin{array}{c} C_5H_5\overset{+}{N}C_2H_5J^- \\ \downarrow\uparrow \\ C_5H_5\overset{+}{N}C_2H_5 + J^- \end{array} \right]_s \end{array} \qquad (1)$$

Здесь индекс s означает, что вещество находится в растворе; ΔV_0 — изменение объема при растворении реагирующих веществ; $\Delta_1 V^{\neq}$ — изменение объема при образовании одного моля активированного комплекса из исходных веществ в отсутствие растворителя; $\Delta_2 V^{\neq}$ — объемный эффект сольватации активированного комплекса; $\Delta V_s^{\neq}$ — объемный эффект сольватации продукта реакции. Величина $\Delta V^{\neq}$ — изменение объема при образовании одного моля активированного комплекса в присутствии растворителя может быть определена по данным о зависимости константы скорости от давления [3]. Согласно (1)

$$\Delta V = \Delta_1 V^{\neq} + \Delta_2 V^{\neq} - \Delta V_0 \,. \qquad (2)$$

Как показало настоящее исследование, растворение пиридина и йодистого этила в этиловом спирте практически не сопровождается изменением объема. Следовательно, в данном случае

$$\Delta V^{\neq} = \Delta_1 V^{\neq} + \Delta_2 V^{\neq}. \qquad (3)$$

Согласно формуле (3), для определения величины $\Delta_2 V^{\neq}$ необходимо найти значение $\Delta V^{\neq}$ по экспериментальным данным о зависимости константы скорости реакции от давления, а также оценить значение $\Delta_1 V^{\neq}$.

Гоникберг и Повх [4] оценили величину $\Delta_1 V^{\neq}$ для реакции пиридина с йодистым этилом, приравняв мольный объем несольватированного активированного комплекса мольному объему жидкого продукта реакции. Недавно Гоникберг и Китайгородский [5] на основании модели активированного комплекса в реакциях Меншуткина [6] вычислили сжатие при образовании активированного комплекса по данным о межмолекулярных радиусах и длинах связей. Расчет по первому из упомянутых способов [4] дает для реакции пиридина с йодистым этилом значениее $\Delta_1 V^{\neq}$, равное — 22,5 *см*^{3}/*М* (*М* — грамм-молекула) при 50°,— 20,5 *см*^{3}/*М* при 30° и — 17,5 *см*^{3}/*М* при 0°. Вычисленное по второму методу [5] значение $\Delta_1 V^{\neq}$ для той же реакции равно — 14 *см*^{3}/*М* и не зависит от температуры, так как этот расчет учитывает только сжатие, обусловленное перекрыванием сфер, описываемых межмолекулярными радиусами. Однако в работе [5] не было учтено возникающее при образовании активированного комплекса дополнительное сжатие между атомами водорода и метильными группами в галоидалкиле, с одной стороны, а атомом галоида — с другой. Величина этого сжатия, по расчету Китайгородского, составляет в йодалкилах 2,6 *см*^{3}/*М* на одну метильную группу и 0,8 *см*^{3}/*М* на один атом водорода. Таким образом, при реакции пиридина с йодистым этилом вычисленное по модели активированного комплекса значение $\Delta_1 V^{\neq}$ составляет не — 14 *см*^{3}/*М*, а — 18 *см*^{3}/*М*. Можно, однако, показать, что полученные при расчете по межмолекулярным радиусам и длинам связей отрицательные значения $\Delta_1 V^{\neq}$ являются в действительности несколько заниженными. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о влиянии давления на скорость реакций присоединения, протекающих в отсутствие растворителя (см. [7]), свидетельствуют о значительном уменьшении отрицательного значения $\Delta V^{\neq}$ (равного в этом случае $\Delta_1 V^{\neq}$) с повышением давления от атмосферного до одной-двух тысяч атмосфер. Такое уменьшение $\Delta V^{\neq}$ не может быть обусловлено только уменьшением межмолекулярных радиусов, так как давления для этого слишком малы. Поэтому можно ожидать, что наблюдаемый эффект в известной мере обусловлен изменением свободного объема *.

Если обозначить через $\Delta V_{своб}$ изменение свободного объема при образовании активированного комплекса, то на основании изложенного можно написать для реакций присоединения

$$\left(\frac{\partial \Delta V_{своб}}{\partial P}\right)_T > 0. \tag{4}$$

С другой стороны, по мере увеличения давления

$$\Delta V_{своб} \to 0. \tag{5}$$

Из (4) и (5) следует, что в реакциях присоединения

$$\Delta V_{своб} < 0. \tag{6}$$

Следовательно, истинная величина $\Delta_1 V^{\neq}$ в изученной реакции, по-видимому, имеет большее отрицательное значение, чем — 18 *см*^{3}/*М*.

Исследование кинетики реакции в этиловом спирте [1] позволило найти величину изменения объема системы ($\Delta V^{\neq}$), сопровождающего образование активированного комплекса при 50° и атмосферном давлении: $\Delta V^{\neq} = 27,8$ *см*^{3}/*М*. По данным работы (2), при реакции в ацетоне (40°, $p = 1$ *атм*) $\Delta V^{\neq} = -34$ *см*^{3}/*М* **. Если принять, в согласии с данными

* Свободным объемом мы здесь обозначаем разность между объемом жидкого вещества, с одной стороны, и объемом содержащихся в нем молекул с «оболочками», описанными межмолекулярными радиусами,— с другой.

** Исправлено с учетом сжимаемости растворителя согласно уравнению (1) в работе [1].

работы [4], величину $\Delta_1 V^{\neq}$, т. е. изменение объема при образовании несольватированного активированного комплекса при 50° и атмосферном давлении равной — 22,5 $см^3/М$, то, на основании формулы (3), величина $\Delta_2 V^{\neq}$, т. е. изменение объема в результате сольватации активированного комплекса, окажется равной — 5,3 $см^3/М$. Для ацетона при 40° и атмосферном давлении $\Delta_2 V^{\neq} = -12$ $см^3/М$.

Проведенное в настоящей работе сопоставление значений $\Delta_2 V^{\neq}$ с объемным эффектом сольватации ионов продукта реакции, а также некоторые расчеты на основании полученных экспериментальных данных позволяют сделать вывод о том, что активированный комплекс в изученной реакции сольватирован в значительно меньшей степени, чем ионы йода и N-этилпиридиния. Этот вывод находится в полном согласии с результатами работы [2] и противоречит утверждениям [8, 9], что активированный комплекс в реакциях Меншуткина сольватирован почти так же, как ионы продукта реакции.

В настоящей работе мы попытались сделать дальнейший шаг в сторону количественной оценки степени сольватации активированного комплекса. Такая приближенная оценка оказалась возможной лишь на основе принятия некоторых допущений, сформулированных ниже. Примененные нами различные пути подхода к решению этой задачи привели в общем к согласующимся между собой результатам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сравнения сольватации активированного комплекса и ионов продукта реакции нами было измерено изменение объема системы ΔV при образовании 1 $М$ продукта реакции при атмосферном давлении и определена его степень диссоциации в этиловом спирте и в ацетоне при различных концентрациях. Определение ΔV производилось посредством измерения плотности раствора в пикнометре емкостью 60 *мл*. Колбы, содержащие по 100 *мл* 1 $М$ растворов C_5H_5N и C_2H_5J * в абсолютном этиловом спирте, помещали в термостат; после нагревания до 50° растворы быстро сливались вместе. Полученным раствором наполняли пикнометр, помещенный в термостат (температура 50±0,02°); остаток раствора быстро охлаждали до 20° и определяли в нем концентрацию C_5H_5N по методике, описанной ранее [1]. После определения плотности раствор выливали из пикнометра и в нем также определяли концентрацию C_5H_5N (при 20°). Начальную концентрацию C_5H_5N в растворе, составлявшую ~0,5 $М$, принимали равной среднему из двух полученных значений. Затем раствор снова помещали в термостат и по мере протекания реакции периодически определяли плотности раствора и концентрации C_5H_5N до и после определения плотности. Расчет ΔV производился по формуле

$$-\Delta V = \frac{1000\,(d_x - d_0)}{x d_0}, \qquad (7)$$

где d_0 и d_x — плотности раствора соответственно до реакции и при концентрации продукта реакции, равной x (при 50°). Всего со спиртовыми растворами было проведено два опыта. Точность определения ΔV составляла ±1 $см^3/М$. Эти определения дали следующие результаты:

x, $М/л$	0,1513	0,1842
$-\Delta V$, $см^3/М$	40	39

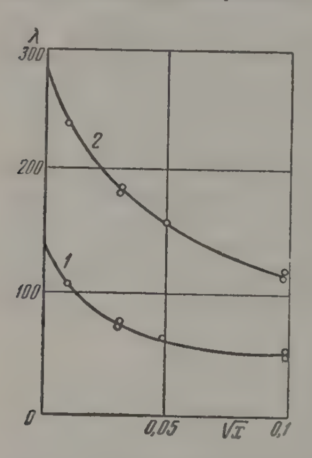
Ниже приведены полученные нами аналогичным образом результаты

* Константы применявшихся этилового спирта ацетона, пиридина и йодистого этила приведены в предыдущем сообщении [1]. Йодистый N-этилпиридиний имел т. пл. 90°.

измерений ΔV для той же реакции в ацетоне при 40±0,02° и начальных концентрациях C_5H_5N и C_2H_5J, равных 0,25 *М*

x, М/л	0,0646	0,0916
$-\Delta V$, *см³/М*	63	63*

Нами было также найдено, что объемный эффект, обусловленный растворением пиридина и йодистого этила в этиловом спирте, составляет менее 1 *см³* на моль при 20° и концентрациях 0,5 *М*, что лежит в пределах ошибки измерений. Необходимые нам для дальнейших расчетов величины степени диссоциации α определялись путем измерения электропроводности растворов йодистого N-этилпикридиния различных концентраций в абсолютном этиловом спирте при 50±0,1° и в ацетоне при 40±0,1°. Измерения электропроводности проводились на мостике Кольрауша с генератором переменного тока при частоте 1100 Hz. Данные о зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации *x* йодистого N-этилпиридиния приведены в таблице. Для определения величины эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении (λ_∞) значения λ наносились на график против $\sqrt{x}$ (фиг. 1). Полученные значения λ_∞ в спирте и ацетоне приведены также в таблице.



Фиг. 1. Эквивалентная электропроводность растворов йодистого N-этилпиридиния в этиловом спирте (при 50°) (*1*) и в ацетоне (при 40°) (*2*)

Результаты приближенного расчета степени диссоциации α по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \tag{8}$$

приводят к выводу, что при концентрациях йодистого N-этилпиридиния, применявшихся в определенных ΔV, степень диссоциации невелика:

В этиловом спирте	*x, М/л*	0,1513	0,1842
	α	0,19	0,18
В ацетоне	*x, М/л*	0,0646	0,0916
	α	0,22	0,20

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сопоставим величины $\Delta_2 V^{\neq}$ при атмосферном давлении в спирте и ацетоне с ΔV_s — изменением объема, обусловленным сольватацией продукта реакции. Эту последнюю величину мы можем с удовлетворительным приближением оценить, вычитая сжатие при образовании жидкого йодистого N-этилпиридиния [4] из найденных нами в работе значений ΔV — уменьшения объема при реакции в растворе**. Такой расчет приводит к следующим значениям ΔV_s:

В спирте при 50°: $\Delta V_s = -39$ *см³/М* — (—22,5 *см³/М*) = —16,5 *см³/М*.
В ацетоне при 40°: $\Delta V_s = -63$ *см³/М* — (—22 *см³/М*) = —41 *см³/М*.

Проведенные нами измерения электропроводности растворов йодистого N-этилпиридиния в спирте и ацетоне показали, что при тех концентрациях этого соединения, при которых производились определения ΔV,

* В работе [2] было измерено значение ΔV в ацетоне при тех же концентрациях и температуре 20°; оно оказалось равным 56—57 *см³/М*. Таким образом, изменение ΔV в ацетоне с повышением температуры невелико.

** При этом мы пренебрегаем некоторым увеличением объема, обусловленным разделением несольватированных ионов йода и N-этилпиридиния.

Таблица

Эквивалентная электропроводность растворов йодистого N-этилпиридиния

Этиловый спирт (50°)				Ацетон (40°)			
Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4	
М/л*	λ	М/л*	λ	М/л*	λ	М/л*	λ
0,000944	74,3	0,0000948	107	0,000943	185	0,0000943	238
0,00236	63,8	0,000948	76,1	0,00236	159	0,000956	186
0,00957	48,7	0,00961	50,1	0,00956	115	0,00970	118
0,0239	38,8	0,0975	28,5	0,0239	88,4	0,0984	57,9
0,0971	28,4			0,0970	56,2		
0,243	24,6			0,243	40,2		
$\lambda_\infty = 140$				$\lambda_\infty = 280$			

* При 20°.

степень диссоциации его была весьма невелика (соответственно 0,18 и 0,21). Если бы йодистый N-этилпиридиний в недиссоциированном состоянии был сольватирован в той же степени, что и активированный комплекс, то это означало бы, что при его полной диссоциации уменьшение объема в результате сольватации ионов ($-\Delta V_i$) составляет 66 *см*³/*M* — в спирте и 154 *см*³/*M* — в ацетоне. Можно полагать, что в действительности сольватация недиссоциированного йодистого N-этилпиридиния больше, чем сольватация активированного комплекса, и приведенные выше значения ($-\Delta V_i$) больше истинных. Нижний предел для абсолютных значений ΔV_i может быть найден, если принять, что образование сольватированных ионов из находящегося в растворе йодистого N-этилпиридиния не сопровождается уменьшением объема; тогда $\Delta V_i = \Delta V_s$. Однако очевидно, что в действительности сольватация ионов больше, чем сольватация недиссоциированного продукта реакции. Таким образом, в спиртовом растворе:

$$66\ см^3/M > -\Delta V_i > 16{,}5\ см^3/M$$

и в растворе ацетона:

$$154\ см^3/M > -\Delta V_i > 41\ см^3/M.$$

Эти значения ΔV_i в несколько раз больше величин $\Delta_2 V^{\ne}$ (—5,3 и —12 *см*³/*M* соответственно в этиловом спирте и ацетоне), вычисленных в соответствии с положениями работы [4]. Если даже эти значения на несколько *см*³/*моль* отличаются от истинных, то это не может поколебать вывода о том, что активированный комплекс в изученной реакции сольватирован значительно меньше, чем ионы продукта реакции.

Попытаемся теперь подойти к интересующему нас вопросу с несколько иной точки зрения. Пусть активированный комплекс сольватирован n молекулами растворителя, тогда мы можем написать следующее равенство

$$\Delta V^{\ne} = V^{\ne} - (V_{C_5H_5N} + V_{C_2H_5J}) - nV_0, \qquad (9)$$

где $V^{\ne}$ — мольный объем сольватированного активированного комплекса; $V_{C_5H_5N}$ и $V_{C_2H_5J}$ — мольные объемы пиридина и йодистого этила; V_0 — мольный объем растворителя. Продифференцируем уравнение (9)

по V_0, считая, что значение n не зависит от давления (в изученном интервале давлений)

$$\left(\frac{\partial \Delta V^{\neq}}{\partial V_0}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}[V^{\neq} - (V_{C_5H_5N} + V_{C_2H_5J})]\left(\frac{\partial P}{\partial V_0}\right)_T - n. \quad (10)$$

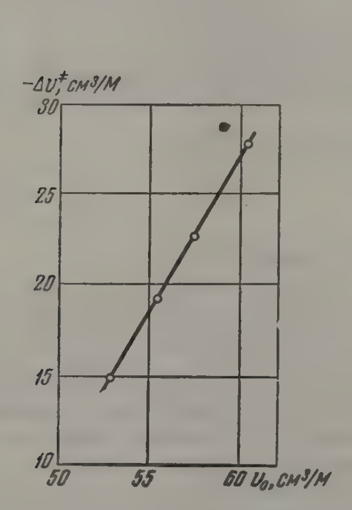
Рассмотрим производную от выражения в квадратных скобках в правой части формулы (10). Можно предположить, что эта производная положительная. Такое предположение было бы совершенно очевидным, если бы речь шла о сопоставлении сжатия несольватированного активированного комплекса и исходных веществ. Как мы уже упоминали выше, в реакциях присоединения без участия растворителя отрицательное значение $\Delta V^{\neq}$ уменьшается с повышением давления [7]. Участие растворителя в активированном комплексе делает это предположение менее очевидным; однако следует учесть, что сольватная оболочка является более плотной по сравнению с самим растворителем и поэтому сжимаемость ее должна быть весьма невелика. Так как величина $(\partial P/\partial V_0)_T$ отрицательна, то, следовательно, мы можем вместо (10) написать

$$\left(\frac{\partial \Delta V^{\neq}}{\partial V_0}\right)_T = -(n + \beta), \quad (11)$$

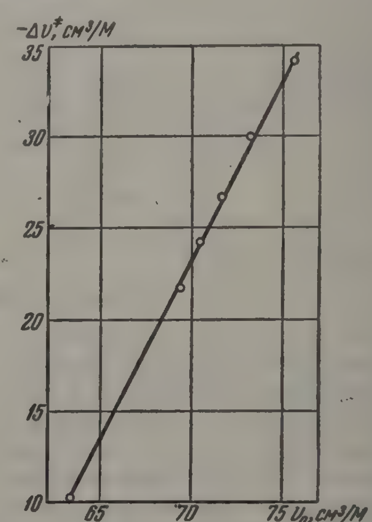
где

$$\beta = -\frac{\partial}{\partial P}[V^{\neq} - (V_{C_5H_5N} + V_{C_2H_5J})]\left(\frac{\partial P}{\partial V_0}\right)_T; \qquad \beta > 0.$$

Таким образом, исследуя зависимость $\Delta V^{\neq}$ от V_0 при различных давлениях и постоянной температуре, мы можем, при указанных выше допущениях, найти верхний предел для n — числа молекул растворителя, сольватирующих активированный комплекс.



Фиг. 2. Зависимость $\Delta V^{\neq}$ от объема растворителя (этилового спирта) при 50° и давлениях до 2000 кг/см²



Фиг. 3. Зависимость $\Delta V^{\neq}$ от объема растворителя (ацетона) при 40° и давлениях до 3000 кг/см² (по данным работы [2]

На фиг. 2 нанесена зависимость найденных нами значений ($-\Delta V^{\neq}$) для реакции в спирте в исследованном интервале давлений. Оказалось, что эта зависимость удовлетворительно выражается прямой с угловым коэффициентом $n+\beta=1{,}7$. Отсюда следует, что $n \leqslant 1{,}7$. Аналогичный результат был получен нами при обработке экспериментальных данных

[2] о влиянии давления на константу скорости реакции пиридина с йодистым этилом в ацетоне* (фиг. 3). В этом случае $n \leqslant 2{,}0$.

Следовательно, рассмотрение интересующего нас вопроса на основе уравнений (9—11) не только качественно подтверждает сделанный ранее вывод о значительно меньшей сольватации активированного комплекса по сравнению с ионами продукта реакции, но и позволяет предположить, что сольватная оболочка комплекса содержит не более двух молекул растворителя.

ВЫВОДЫ

1. Измерены уменьшения объема системы, сопровождающие реакцию пиридина с йодистым этилом при атмосферном давлении в этиловом спирте при 50 и в ацетоне при 40°, а также электропроводность растворов йодистого N-этилпиридиния в указанных условиях.
2. В изученной реакции уменьшение объема в результате сольватации активированного комплекса молекулами растворителя значительно меньше, чем при сольватации ионов продукта реакции.
3. На основе некоторых допущений, сформулированных в работе, проведена приближенная оценка степени сольватации активированного комплекса. Эта оценка позволяет высказать предположение, что активированный комплекс в реакции пиридина с йодистым этилом сольватирован не более чем двумя молекулами растворителя.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 413.
2. М. Г. Гоникберг и В. М. Жулин, Austral. J. Chem. **11**, 285 (1958).
3. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935).
4. М. Г. Гоникберг и Г. С. Повх, Ж. физ. химии **23**, 333 (1949).
5. М. Г. Гоникберг и А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР **128**, 231 (1958).
6. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
7. М. Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, М., 1953.
8. С. Глесстон, К. Лейдлер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
9. S. D. Hamann, Austral. J. Chem. **9**, 533 (1956).
10. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **49**, 3 (1913).

* При построении графиков «$\Delta V^{\neq}$, V_0» мы пользовались данными Бриджмена по сжимаемости спирта и ацетона [10].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Н. С. АНДРЕЕВ, Е. А. ПОРАЙ-КОЩИЦ и Ю. Г. СОКОЛОВ

О СТРУКТУРЕ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЕМ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

СООБЩЕНИЕ 5. НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ХИМИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ СТЕКОЛ

Структурная однородность стекол сложного состава, постулируемая гипотезой беспорядочной сетки Захариасена — Уоррена [1, 2], в последние годы неоднократно подвергалась сомнению [3—8]. В предыдущих сообщениях [9—10] и в некоторых других работах [11—14] были опубликованы данные, свидетельствующие о химически неоднородном строении некоторых натриевоборосиликатных стекол, т. е. о существовании в них областей различного состава и строения. Однако большинство из них носит косвенный характер и лежащие в их основе эксперименты допускают толкование с точки зрения гипотезы беспорядочной сетки. В частности, наиболее резкие возражения вызвали попытки обоснования и детализации химически неоднородного строения натриевоборосиликатных стекол, основанные на изучении субмикроскопического строения пористых продуктов их выщелачивания [9—10]. Наиболее отчетливо эти возражения были сформулированы Беловым [15, 16], который утверждал, что стекла указанного состава «это единая система как в жидком состоянии, так и в виде твердого стекла без той гетерогенности, фиксируемой линейными 40 Å и выше, которые якобы установлены в работах Порай-Кошица... Атомы кислорода не могут быть разделены на такие, которые связаны с одним только кремнием, и такие, которые связаны только с бором (а также с натрием)... Примерно половина атомов кислорода должна иметь одновременно связи как с бором, так и с кремнием. Из того, что Порай-Кошиц и другие установили размеры «пор» в выщелоченном боросиликатном стекле, отнюдь не следует, что объем этих пор первоначально был занят одним борным компонентом или же им преимущественно, тогда как стенки составлены были только Si-компонентом. Той «геометрии», которую измеряет Порай-Кошиц в выщелоченном стекле, не было в первоначальном» [15]. Образование пор, по мнению Белова, является результатом действия выщелачивающего агента на слабые места в химически однородном стекле, возникающие в процессе перехода атомов бора от тройной координации к четверной.

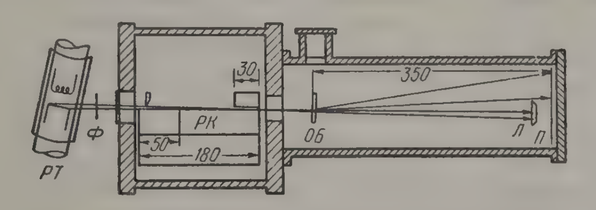
Вопрос о строении натриевоборосиликатных стекол подвергался неоднократному обсуждению на 2-м совещании по стеклообразному состоянию и в решениях совещания рекомендовано «развитие работ по изучению натриевоборосиликатных стекол». Из всего этого следует, что обнаружение каким-либо непосредственным методом химически неоднородного строения стекол представляет принципиальный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования. В свое время неудача попыток получить рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами от стекол рассматривалась сторонниками гипотезы беспорядочной сетки как один из наи-

более важных фактов, подтверждающих эту гипотезу. Однако при этом не учитывалась трудность обнаружения этого эффекта, связанная с весьма слабой интенсивностью рассеяния под малыми углами, объектами с маленькими размерами неоднородностей и незначительными разностями электронных плотностей. Какие-либо численные, хотя бы грубые, оценки интенсивности малоуглового рассеяния сравнительно с интенсивностью первичного пучка и экспозиций, необходимых для его выявления, неизвестны.

В этом отношении натриевоборосиликатные стекла — очень благоприятный объект для исследования; согласно изучению пористых продуктов их выщелачивания [9, 10], в них можно, путем соответствующей тепловой обработки, увеличить размеры областей неоднородности до 1000 Å и выше и тем самым повысить интенсивность малоуглового рассеяния. В то же время следует помнить, что крупные частицы (>500 Å) рассеивают рентгеновские лучи в той области малых углов, в которой на обычной щелевой камере имеется сильное паразитное рассеяние коллимирующими щелями.



Фиг. 1. Схематическое изображение малоугловой установки с коллимацией по Кратки:

РТ — рентгеновская трубка; *Ф* — фильтр; *РК* — рамочный коллиматор; *ОБ* — образец; *Л* — ловушка первичного пучка; *П* — рентгеновская пленка. Размеры даны в миллиметрах

От этого недостатка в значительной мере свободна малоугловая установка с коллимацией, по Кратки [17], которая с некоторыми изменениями и улучшениями и была использована нами. Для того чтобы избавиться от паразитного рассеяния воздухом, которое оказалось сильнее малоуглового рассеяния стеклами, коллимирующая рамка, образец и приемник были помещены в единую вакуумную систему. Схема установки с указанием наиболее важных размеров представлена на фиг. 1.

Источником рентеновских лучей служила трубка БСВИ-Си с линейчатым фокусом; лучи фильтровались при помощи никелевого фильтра толщиной 0,015 *мм*. Для учета ошибок, связанных с неполной монохроматизацией первичного пучка, было проведено сравнение малоугловых рентгенограмм одного и того же образца пористого стекла, снятого, в одном случае, на новой установке с фильтрованным излучением, в другом — на обычной щелевой камере со строго монохроматизированным излучением. Это сравнение показало полное совпадение кривых интенсивности, начиная от самых больших углов рассеяния до угла, равного 18′; и только в области углов от 18′ до 7′ кривая, полученная в фильтрованном излучении, была несколько сдвинута к меньшим углам рассеяния, что должно приводить к незначительному завышению вычисляемых размеров рассеивающих областей.

Рамка-коллиматор была изготовлена из стекла ТФ-3, лезвие для входной щели и ловушка — из молибдена. Ловушка расположена так, что она перекрывает верхнюю резкую границу первичного пучка на 0,05 *мм*. Рассеяние регистрировалось рентгеновской пленкой типа Agfa Laue Film. Для расчета использовалась только верхняя часть пленки, фотометрирование производилось на саморегистрирующем микрофотометре МФ-4.

Кроме малоуглового рентгеновского рассеяния измерялась интенсивность рассеяния под углом 90° видимого света. Это делалось при помощи фотометра, в состав которого входили лампа накаливания, монохроматор УМ-2, фотоумножитель ФЭУ-19 и усилитель постоянного тока.

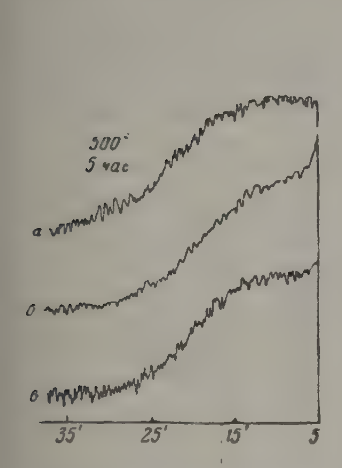
Объектом исследования было взято стекло, содержащее 7 мол.% Na_2O, 23 мол.% B_2O_3 и 60 мол.% SiO_2. Исходное стекло (образец 1) отжигалось после застывания из расплава при 500°. Остальные образцы были получены из исходного путем отжига при 600 и 650° с последующей закалкой в воздухе. Образцы, предназначенные для измерения интенсивности рассеяния видимого света, были приготовлены в виде прямоугольных параллелепипедов с полированными гранями. Для получения пористых стекол все образцы измельчались и обрабатывались HCl и KOH, как это описано ранее [9].

Очень существенной оказалась форма образцов невыщелоченных стекол для получения малоугловых рентгенограмм. При попытках использовать порошкообразные образцы было обнаружено рассеяние под малыми углами, никак не связанное с внутренним строением изучаемого объекта; оно зависело от степени дисперсности образца и вызывалось, очевидно, поверхностным строением отдельных зерен. Это было подтверждено тем, что такое же малоугловое рассеяние было получено для порошкообразных образцов стеклообразного кремнезема, предметного стекла для микроскопа и стекла типа «Пирекс». При рентгенографировании тех же стекол в виде тонких полированных пластинок никаких следов малоуглового рассеяния обнаружено не было даже при экспозициях порядка 100 час., в то время как порошкообразные образцы давали интенсивное рассеяние в течение 2—3 час. Поэтому образцы непористых натриевоборосиликатных стекол использовались всегда в виде полированных пластинок толщиной 0,2—0,3 *мм*. Экспозиция в этом случае зависела от тепловой обработки стекла и колебалась от 15 до 100 час. В случае пористых стекол экспозиция была порядка нескольких минут, вследствие чего рассеяние поверхностью зерен не выявлялось.

Результаты опытов. Основной целью работы являлось получение малоуглового рассеяния натриевоборосиликатными стеклами до их выщелачивания и его качественное и количественное сравнение с рассеянием пористыми стеклами. Для получения рентгенограммы исходного стекла 1, в котором натриевоборатная компонента находилась в наиболее мелкодисперсном для данной серии образцов состоянии, потребовалась экспозиция в 100 час. Для получения рентгенограммы приблизительно того же максимального почернения пористого стекла, полученного из стекла 1 путем обработки в соляной кислоте, потребовалась экспозиция всего в 15 мин. После дальнейшей обработки пористого стекла 0,5 *N* раствором KOH в течение 2 час., при которой происходит очищение каналов от высокодисперсного кремнезема [9], экспозиция уменьшилась до 7 мин. По мере роста областей химической неоднородности в процессе тепловой обработки необходимые экспозиции систематически уменьшались и для стекол с наибольшими размерами этих областей (гретых при 650° в течение 8 час.) они были равны 15—20 час.; для получения рентгенограммы соответствующего пористого стекла потребовалась экспозиция порядка 1 мин.

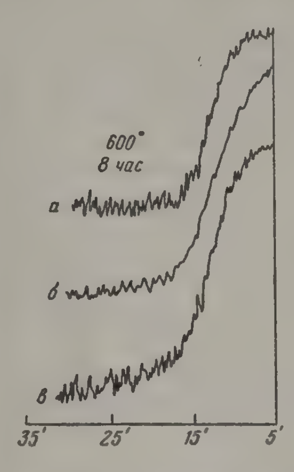
На фиг. 2—4 приведены микрофотометрические кривые трех невыщелоченных стекол (кривые *а*), соответствующих пористых стекол после обработки HCl (кривые *б*) и после дополнительной обработки KOH (кривые *в*). В каждом случае эти кривые близки друг к другу, что указывает на близкие значения размеров областей, занятых в стеклах натриевоборатной компонентой, и размеров пор, полученных в процессе выщелачивания. Это сходство выявляется еще более отчетливо на кри-

вых интенсивности, приведенных на фиг. 5, где сплошные кривые относятся к невыщелоченным стеклам, а пунктирные — к пористым. Из фиг. 5 видна также полная симбатность изменения кривых интенсивности исходных и пористых стекол в зависимости от тепловой обработки пер-



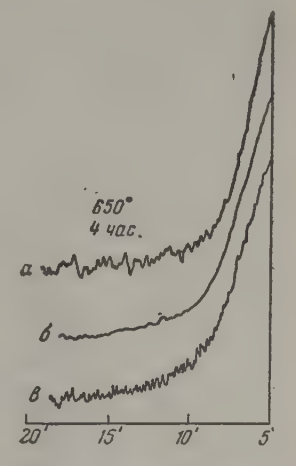
Фиг. 2. Микрофотометрические кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для образца 1:

а — исходное невыщелоченное стекло; б — пористое стекло после обработки HCl; в — пористое стекло после обработки HCl и KOH



Фиг. 3. Микрофотометрические кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для образца 5:

а — невыщелоченное стекло; б — пористое стекло после обработки HCl; в — пористое стекло после обработки HCl и KOH



Фиг. 4. Микрофотометрические кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для образца 9:

а — невыщелоченное стекло; б — пористое стекло после обработки HCl; в — пористое стекло после обработки HCl и KOH

вых: с увеличением температуры или длительности прогревания кривые систематически смещаются к меньшим углам рассеяния, что свидетельствует об одновременном возрастании как размеров областей неоднородности в исходных стеклах, так и пор в выщелоченных.

Как правило, кривые интенсивности исходных и пористых стекол в случае прогревания при 650° различались между собой несколько заметнее, чем при прогревании при 600°. Вообще говоря, ниоткуда не следует, что размеры областей неоднородности должны точно совпадать с размерами пор после выщелачивания. В некоторой степени это различие объясняется различными условиями рентгеносъемки (30 kW для исходных стекол и 15 kW — для пористых), однако основным, по-видимому, является неточное совпадение тепловой обработки исходных стекол и стекол, предназначенных для выщелачивания: небольшие различия в температуре ~650° должны приводить к значительным структурным изменениям сравнительно со структурными изменениями при температуре ~600°.

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать размеры областей неоднородности исходных стекол (которые в дальнейшем, для краткости, будем называть «частицами») и размеры пор в стеклах, подвергнутых выщелачиванию. В случае наличия максимума на кривой интенсивности, который выявлялся резче после внесения коллимационной поправки на длину щели, ограничивающей первичный пучок, радиус рассчитывался по положению этого максимума. При отсутствии максимума радиус рассчитывался по методу касательных [9] с внесением коллимационной поправки на ширину щели.

Результаты расчетов радиусов частиц ($R_ч$) и пор ($R_п$) с указанием тепловой обработки исходного стекла сведены в таблицу: в ней также

приведены относительные значения интенсивности видимости света (λ 337 $m\mu$), измеренной под углом 90° к падающему пучку. В качестве единицы измерения выбрана интенсивность светорассеяния в образце 1. Образцы 2—5 остались после тепловой обработки, подобно образцу 1, прозрачными. Стекла, отожженные при 650°, имели различную степень

Таблица

Номер образца	Температура отжига в °С	Продолжительность отжига в часах	$R_ч$ в Å (исходное стекло)	$R_п$ в Å (пористое стекло)	Интенсивность светорассеяния
1	500	5	105	110	1
2	600	1	125	—	1,4
3	600	2	—	140	1,8
4	600	4	160	165	2,2
5	600	8	175	180	3,4
6	650	1	390	310	30
7	650	2	610	450	440
8	650	3	700	540	960
9	650	4	715	560	2800
10	650	5	870	640	—
11	650	6	950	700	—
12	650	8	—	817	—

опалесценции, легко наблюдаемую визуально. У образцов 10—12 интенсивность рассеяния видимого света настолько возросла, что измерить ее на нашей установке не удалось.

Как уже указывалось, образцы невыщелоченных стекол изготовлялись в виде полированных пластинок толщиной 0,2—0,3 *мм*. Однако в процессе полировки поверхность стекол могла частично выщелачиваться. Для того чтобы убедиться в том, что малоугловое рассеяние рентгеновских лучей обусловлено существованием неоднородностей во всем объеме стекла, а не поверхностным строением полированных пластинок, были проведены дополнительные опыты с пластинками различной толщины и рассчитано возможное изменение интенсивности малоуглового рассеяния как при объемном, так и при поверхностном рассеянии. Эти опыты и расчеты однозначно подтвердили, что обнаруженное нами малоугловое рассеяние обусловлено внутренним химически неоднородным строением натриевоборосиликатных стекол и что роль поверхностного рассеяния в данном случае пренебрежимо мала.

Близость кривых интенсивности исходных и пористых стекол означает близость размеров, формы и взаимного расположения частиц и пор. Это обстоятельство позволяет вычислить по отношению t/t' экспозиций для исходных и пористых стекол разность между электронными плотностями кремнеземистого стекла и второй компоненты стекла, в состав которой, кроме окиси натрия и борного ангидрида, может входить и кремнезем; при этом следует учесть различие в коэффициентах поглощения τ и в толщине образцов d исходных и выщелоченных стекол. Учет этих факторов приводит к следующему выражению для разности электронных плотностей:

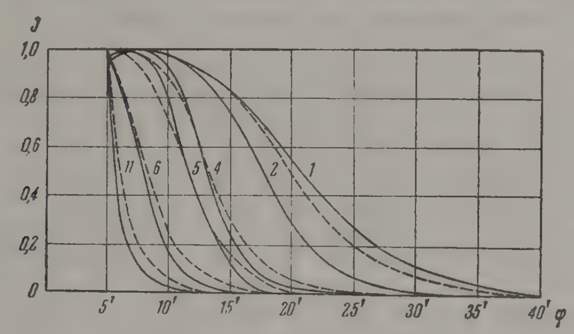
$$|\Delta\rho| = \rho_{SiO_2}\sqrt{\frac{S}{S'}\frac{t'}{t}\frac{d'}{d}e^{\tau d-\tau' d'}}, \qquad (1)$$

где ρ_{SiO_2} —электронная плотность стеклообразного кремнезема, равная 0,663e/Å^3, S/S' — отношение почернений при определенном угле рассеяния для исходных и пористых стекол; нештрихованные значения относятся к исходным стеклам, штрихованные — к выщелоченным.

Для стекол, отожженных при 600°, разность электронных плотностей, согласно формуле (1), оказалась равной

$$|\Delta\rho| = 0{,}03 \pm 0{,}01 e/\text{Å}^3$$

Так как этим путем может быть определено только абсолютное значение разности $|\Delta\rho|$, то электронная плотность второй компоненты стекла равна в этом случае или 0,633 $e/\text{Å}^3$, если она меньше электронной плотности кремнеземистого скелета, или 0,693 $e/\text{Å}^3$, в противоположном случае. Так как плотность натриевоборосиликатных стекол выше плот-



Фиг. 5. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для исходных (сплошные кривые) и пористых (пунктирные кривые) стекол. Тепловая обработка стекол:

1 — 500°, 5 час.; *2* — 600°, 1 час.; *4* — 600°, 4 час.; *5* — 600°, 8 час.; *6* — 650°, 1 час.; *11* — 650°, 6 час.

ности стеклообразного кремнезема, то второе значение предпочтительнее первого. Заметим, что оба значения не совпадают с электронной плотностью трибората натрия и что поэтому последний нельзя считать второй компонентой стекла.

Как видно из фиг. 5, кривые интенсивности стекол, отожженных при 650°, ни на одном участке не совпадают с кривыми интенсивности соответствующих пористых стекол; это свидетельствует о различном значении форм-факторов (вызванном, видимо, неодинаковой температурой прогрева образцов) и не позволяет провести для этих стекол аналогичный расчет по формуле (1).

После обработки исходных стекол соляной кислотой основные каналы кремнеземистого скелета оказываются в большей или меньшей степени заполненными высокодисперсным кремнеземом (названным нами ранее «вторичной кремнекислотой» [9], а Добычкиным — «мелкой кремнеземистой сеткой» [18]). Путем дополнительного воздействия на пористое стекло слабым раствором щелочи этот высокодисперсный кремнезем можно растворить и удалить [9]; кривые интенсивности малоуглового рассеяния после такого воздействия почти не меняют своей формы (фиг. 2—4). Применение формулы (1) в этом случае вполне законно (форм-факторы совпадают), и можно вычислить разности между электронными плотностями кремнеземистого скелета и высокодисперсным кремнеземом. Для стекол, отожженных при 600°, она оказалась равной, независимо от продолжительности отжига, 0,52 $e/\text{Å}^3$, а для отожженных при 650° — 0,27 $e/\text{Å}^3$; другими словами, электронная плотность самого высокодисперсного кремнезема в случае отжига при 600° составляет ~0,14 $e/\text{Å}^3$, а при повышении температуры до 650° она возрастает до 0,39 $e/\text{Å}^3$, т. е. почти в три раза. Поэтому является весьма вероятным, что при повышении температуры меняется состав второй компоненты стекла — увеличивается доля содержащегося в нем кремнезема. И, наоборот, независимость разности $|\Delta\rho|$ и электронной плотности высоко-

дисперсного кремнезема от продолжительности прогрева стекла при данной температуре говорит о неизменности состава второй компоненты стекла, несмотря на непрерывный рост размеров областей неоднородности в результате такого прогрева. Эти факты находятся в хорошем согласии с результатами сорбционных исследований Жданова [19], который показал, что продолжительность прогрева исходных стекол при определенной температуре не отражается на внутренней поверхности, объеме и размерах пор, выщелоченных путем обработки соляной кислотой стекол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Обнаружение малоугловой дифракции рентгеновских лучей для какого-либо стекла представляет прямое доказательство его субмикроскопически неоднородного строения. Поэтому сообщения о таком принципиально важном факте нуждаются в тщательной проверке. Уже сообщалось об обнаружении рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами некоторыми стеклами, но в дальнейшем это сообщение было опровергнуто [20, 21]. Кроме причин получения ложных эффектов, указанных Картцом [21], следует отметить использование Гофманом и Стэттоном [20] порошкообразных образцов, вызывающих, согласно нашему исследованию, довольно интенсивное рассеяние поверхностью зерен.

Более пристального внимания заслуживает работа Брумбергера и Дебая [22], которые, по их утверждению, получили рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами «несколькими пористыми и непористыми стеклами» и обнаружили зависимость этого рассеяния от тепловой обработки стекол типа Vycor и Pyrex. Однако дальнейшее рассмотрение статьи заставляет заключить, что малоугловое рассеяние было получено авторами только для пористых стекол, изготовленных либо из натриевоборосиликатных стекол путем выщелачивания, либо из высокодисперсного стеклообразного пирекса путем спекания; в первом случае проведенное исследование и его результаты очень близки к опубликованным нами в предыдущих сообщениях [9, 10], а во втором случае авторы использовали, как Гофман и Стэттон [20], измельченные диски спеченного стекла «Pyrex» (ультрафильтры), т. е. также должны были получить ложные малоугловые эффекты, искажающие результаты их работы, которая поэтому нуждается в проверке.

Проведенные нами расчеты объясняют неудачи предыдущих попыток обнаружения малоуглового рассеяния стеклами. Основными причинами являются предельно малые разности между электронными плотностями областей неоднородности и незначительные размеры последних. В исследованных нами натриевоборосиликатных стеклах размеры областей неоднородности оказались достаточно большими для обнаружения малоуглового эффекта при помощи светосильной установки. Этот результат, убедительность которого подчеркивается большой близостью дифракционных картин исходных и пористых стекол, не совместим с гипотезой беспорядочной сетки Захариасена — Уоррена и является прямым доказательством химически неоднородного строения исследованных нами стекол, вопреки приведенному в начале статьи мнению Белова.

Кроме установления этого основного факта, проведенное нами исследование дало новые факты, подтверждающие и развивающие высказанные ранее взгляды авторов на процессы, протекающие в натриевоборосиликатных стеклах при их тепловой обработке [9]. Является все более очевидным, что увеличение размеров областей, занимаемых второй компонентой стекол, происходит в результате наложения двух процессов: роста за счет окружающего их кремнеземистого скелета (т. е.

с изменением их состава) и процесса слияния отдельных областей в более крупные без изменения их состава (процесса переконденсации [18]). Действительно, резкое возрастание с повышением температуры отжига исходного стекла электронной плотности высокодисперсного кремнезема, оставшегося в крупных каналах после выщелачивания (от 0,14 $e/Å^3$ при 600° до 0,39 $e/Å^3$ при 650°), свидетельствует о росте областей за счет окружающего кремнезема. Обогащение кремнеземом влечет за собой повышение вязкости второй компоненты, и этот процесс прекратится, если перестать повышать температуру. С другой стороны, независимость электронной плотности высокодисперсного кремнезема от продолжительности прогрева исходного стекла при данной температуре (в зоне опалесценции) свидетельствует о том, что в этом случае рост размеров областей происходит путем переконденсации; механизм процесса переконденсации подлежит, однако, дальнейшему выяснению. Представляется весьма вероятным, что дальнейшие исследования в этом направлении должны пролить свет на аномальные изменения с температурой плотности, показателя преломления и ряда других свойств, способных выщелачиваться натриевоборосиликатных стекол [23].

Рассмотрим еще один вопрос, обсуждавшийся в предыдущем сообщении [9]. Абе [11] объясняет опалесценцию натриевоборосиликатных стекол выпадением в них микроскопических кристалликов кристобалита. Ранее было указано на логическую несостоятельность этого утверждения, но, поскольку автор ссылается на экспериментальный факт — получение рентгенограмм с линиями кристобалита, нами были получены обычные рентгенограммы стекла. Съемка производилась в вакуумной камере диаметром 57,3 *мм;* использовалось излучение CuK_α, монохроматизированное путем отражения от монокристалла нитрата мочевины. В качестве образцов использовались те же пластинки, на которых было обнаружено малоугловое рассеяние. В результате были получены рентгенограммы, типичные для стеклообразных веществ, без следов дискретных линий неазвисимо от степени опалесценции стекла.

Являются ли исследованные стекла исключением? Обладают ли химически неоднородным строением другие сложные стекла или даже другие составы натриевоборосиликатных стекол? Прямым доказательством неоднородного строения других стекол было бы обнаружение для них малоуглового рассеяния, которое пока что обнаружено только для способных выщелачиваться натриевоборосиликатных стекол. Данные, говорящие в пользу субмикронеоднородного строения многих сложных стекол, приводились нами ранее [9]. Можно обратить внимание еще на одно обстоятельство. Предыдущие исследования ряда свойств способных выщелачиваться натриевоборосиликатных стекол и строения их продуктов выщелачивания [9, 10, 24] заставляют не сомневаться в том, что размеры областей неоднородности в исходных стеклах можно, применяя соответствующую тепловую обработку, непрерывно изменять от нескольких десятков ангстрем (по адсорбционным данным от $R=20$ Å [9]) до 1000 Å и выше. Между тем в настоящей работе рассеяние под малыми углами было обнаружено лишь для тех стекол из этого ряда, в которых радиус областей неоднородности превышает 100 Å. Простой подсчет показывает, что для обнаружения малоуглового рассеяния стеклами с размерами областей в 50 Å потребовалась бы, даже на нашей светосильной установке, экспозиция порядка 2000 час. (соответствующее пористое стекло с радиусом пор в 50 Å потребовало двухчасовой экспозиции, в то время как стекла с бо́льшими радиусами пор требовали нескольких минут). Таким образом, даже для этого не вызывающего сомнений случая необходимо преодоление чисто технических трудностей создания более светосильной установки с еще более совершенной коллимацией (для предотвращения появления са-

мых слабых паразитных эффектов, которые проявлялись на нашей установке при экспонировании более 100 час.). Такая установка должна помочь окончательно решить вопрос о химически неоднородном строении других сложных стекол, в первую очередь тех, для которых такое строение обнаружено лишь не столь непосредственными методами (см., например, [7, 9, 25]).

ВЫВОДЫ

1. Впервые получено рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами для ряда образцов натриевоборосиликатных стекол, доказывающее их химически неоднородное строение. Определены размеры областей неоднородности исследованных стекол, которые зависят от их тепловой обработки и близки к размерам пор соответствующих выщелоченных стекол.

2. Рост областей неоднородности при повышении температуры происходит как за счет окружающего их кремнезема, т. е. с изменением состава, так и путем переконденсации без изменения состава сливающихся друг с другом областей.

3. Путем сравнения интенсивности малоуглового рассеяния исходными и выщелоченными стеклами определена разность между электронными плотностями кремнеземистого скелета и второй компоненты стекла, оказавшаяся равной примерно 0,03 $e/\text{Å}^3$. Произведена оценка интенсивности малоуглового рассеяния в случае стекол, имеющих небольшие размеры областей неоднородности, и выявлены причины неудач попыток обнаружения рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами стеклами других составов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
19.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932).
2. B. E. Warren, Z. Kristallogr. **86**, 349 (1933).
3. W. A. Weyl, J. Soc. Glass Technol. **35**, 421, 448, 462, 469 (1951).
4. A. G. Smekal, J. Soc. Glass Technol. **35**, 411 (1951).
5. N. J. Kreidl, Glass Ind. **31**, 573 (1950).
6. J. M. Stevels, Philips Techn. Rund. **13**, 350 (1952).
7. Е. А. Порай-Кошиц, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 30
8. K. Grjotheim, J. Krogh-Moe, Glass **30**, 465 (1956).
9. Д. И. Левин, С. П. Жданов и Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 31, 197, 395.
10. Е. А. Порай-Кошиц, Д. И. Левин и Н. С. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 287.
11. T. Abe, J. Amer. Ceram. Soc. **35**, 284 (1952).
12. В. Л. Инденбом, Докл. АН СССР **89**, 509 (1953).
13. F. Oberlies, Naturwiss. **43**, 224 (1956).
14. Д. П. Добычин и Н. Н. Киселева, Докл. АН СССР **113**, 372 (1957).
15. Н. В. Белов, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 334.
16. Н. В. Белов, Сб. Львовского геолог. о-ва, № 8, 13 (1956).
17. O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954).
18. Д. П. Добычин и Н. Н. Киселева, Ж. физ. химии **32**, 27 (1958).
19. С. П. Жданов, Диссертация, Л., 1950.
20. L. C. Hoffman, W. O. Statton, Nature, **176**, 4481, 561 (1955).
21. L. Cartz, Nature **180**, 4595, 1115 (1957).
22. H. Brumberger, P. Debye, J. Phys. Chem. **61**, 1623 (1957).
23. О. С. Молчанова и М. С. Серебрякова, Тр. ГОИ **23**, 3 (1953).
24. Е. А. Порай-Кошиц, Диссертация, Л., 1953.
25. P. Kuhn, G. Schimmel, Glastechn. Ber. **30**, 463 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Л. А. ЛОВАЧЕВ

О ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Ранее были получены соотношения для определения скорости распространения пламени [1, 2] без учета скорости разветвления и скорости обрыва цепей. В первой статье [1] была сделана только оценка влияния скорости квадратичного обрыва цепей.

Вывод соотношений. Как и прежде, цепной механизм реакции разложения, включающий два активных центра, последовательно реагирующих с исходным веществом и восстанавливающих друг друга, представлен в виде упрощенной схемы с активным центром одного вида [1]:

$$A \to 2P \text{ (зарождение)}, \quad Q_R = h_R R(T');$$

$$P + A \to 2C + P, \quad Qn = hFn = hK(T')\, n_A n;$$

$$P + A \to C + 2P \text{ (разветвление)}, \quad Q_v n = h_v V n = h_v K_v (T')\, n_A n;$$

$$(P \to \text{линейный обрыв})$$

$$P + P \to A \text{ (обрыв)}, \quad Q_w n^2 = h_w W(T')\, n^2.$$

Справа записаны выражения для скоростей тепловыделения. Здесь h_i — тепловой эффект; K_i — константа скорости реакции; W — константа скорости квадратичного обрыва цепей; n_A — концентрация вещества A; n — концентрация активного центра P.

Скорость линейного разветвления цепей можно записать, как $K_v n_A n = iK n_A n$, откуда $i = V/F = K_v/K$, где i — коэффициент разветвления цепей. При наличии линейного обрыва цепей $i < 0$ соотношение для i остается в силе.

При равенстве коэффициента диффузии исходного вещества A и коэффициента температуропроводности $(\lambda = c\rho D_A)$ получим для стационарного распространения ламинарного одномерного пламени следующую систему уравнений:

$$\lambda p \frac{dp}{dT'} - Bcp + Q_\Sigma n + Q_w (n^2 - n_t^2) + Q_R = 0, \tag{1}$$

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - B \frac{dn}{dx} + R + Vn - W(n^2 - n_t^2) = 0, \tag{2}$$

где $B = u\rho$; $D = \rho D_P$; $Q_\Sigma = Q + Q_v$; $p = \dfrac{dT'}{dx}$; x — координата на оси, нормальной плоскости пламени; u — скорость потока вдоль оси x; T' — температура в °K; ρ — плотность; n_A — безразмерная весовая концентрация исходного вещества; n — безразмерная весовая концентрация активного центра; D_A — коэффициент диффузии исходного вещества; D_P — коэффициент диффузии активного центра; λ — теплопроводность смеси; c — теплоемкость при постоянном давлении; n_t — текущая равновесная концентрация активного центра.

Индексом «0» будут отмечаться величины в начальном состоянии ($T' = T_0'$), а индексом «г» — в конечном состоянии ($T' = T_\Gamma'$). Крайние значения функций скоростей химических реакций: $R(O) = R(T_\Gamma) = 0$, $Q(O) = Q(T_\Gamma) = 0$, $Q_v(O) = Q_v(T_\Gamma) = 0$, $[Q_w(n^2 - n_t^2)]_0 = [Q_w \ (n^2 - n_t^2)]_\Gamma = 0$, так как $n_0 = n_{t0}$ и $n_\Gamma = n_{t\Gamma}$, где принято, что $T = T' - T_0'$. Граничные условия к (1) и (2) совпадают с принятыми в [1].

Концентрацию активного центра n_m при температуре $T = T_m$, отвечающей максимальному значению градиента температуры $p = p_m$, запишем [1] в следующем виде:

$$n_m = t + [R_m + V_m n_m - W_m (n_m^2 - n_t^2) - Blp_m] N, \tag{3}$$

где $l = \dfrac{n_\Gamma - n_0}{T_\Gamma}$, $T_\Gamma = T_\Gamma' - T_0'$, $t = n_0 + lT_m$, $r = T_m (T_\Gamma - T_m)$,

$$T_m = T_m' - T_0', \quad N = \frac{r}{2D_m p_m^2}.$$

Из (3) получим:

$$W_m N n_m^2 + (1 - V_m N) n_m - (t - Blp_m N + R_m N + W_m N n_t^2) = 0. \tag{3'}$$

Решая квадратное уравнение (3′), найдем $n_m = n(T_m; p_m)$:

$$n_m = \frac{-(1 - V_m N) \pm \sqrt{(1 - V_m N)^2 + 4W_m N (t - Blp_m N + R_m N + W_m N n_t^2)}}{2W_m N}. \tag{4}$$

Из (1) при $p = p_m$ и $(dp/dT)_m = 0$ [1] получим:

$$-Bcp_m + Q_{\Sigma m} n_m + Q_{wm} n_m^2 - Q_{pm} = 0, \tag{5}$$

где $Q_p = Q_w n_t^2 + Q_R$.

Подставляя n_m по (4) в (5), найдем при $B = \eta p_*$ [1, 2]:

$$p_*^6 \eta A_1 - p_*^4 (\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5) -$$
$$- p_*^2 (\eta A_4 - A_6 - \eta A_7 + A_8) + A_9 = 0, \tag{6}$$

где $A_1 = 4cD_m^2 f$,

$$A_2 = (c + lh_w)^2 gr^2,$$
$$A_3 = 2D_m r (c + 2cV_m f - lh_w - 2tlQ_{wm} f - 2ctfW_m),$$
$$A_4 = r^2 (lQ_{\Sigma m} - cV_m + lV_m h_w - cV_m^2 f),$$
$$A_5 = 4D_m^2 (t^2 f Q_{wm} + th_w - fQ_{pm}),$$
$$A_6 = 2D_m tr (Q_{\Sigma m} + V_m h_w),$$
$$A_7 = 2r^2 (lfQ_{wm} R_{pm} + cfW_m R_{pm} - cgQ_{pm} - lfW_m Q_{pm}),$$
$$A_8 = 2D_m r (2tR_{pm} Q_{wm} f + Q_{pm} - 2tfW_m Q_{pm} + 2fV_m Q_{pm} + h_w R_{pm}),$$
$$A_9 = r^2 (Q_{\Sigma m} R_{pm} + V_m h_w R_{pm} + fV_m^2 Q_{pm} + 2fW_m R_{pm} Q_{pm} +$$
$$+ V_m Q_{pm} - fQ_{wm} R_{pm}^2 - gQ_{pm}^2),$$
$$f = \frac{h_w}{Q_{\Sigma m}}, \quad g = \frac{W_m}{Q_{\Sigma m}} \quad \text{и} \quad R_{pm} = R_m + W_m n_t^2.$$

Определяя p_*^2 из кубического уравнения (6), найдем скорость распространения пламени

$$u_0 = \frac{B}{\rho_0} = \frac{1}{\rho_0}\eta p_*, \tag{7}$$

где [1,2] $\eta = \frac{4D_0}{\varkappa T_m}$, $\varkappa = \frac{cD_0}{\lambda_0}$, $D_0 = D_m q$,

$$q = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T_0'}{T_m'}\right)^{a-1} \quad \text{при} \quad D_P \sim (T')^a.$$

Если, как это делалось раньше [1, 2], пренебречь величиной скорости зарождения активных центров, т. е. положить $A_7 = A_8 = A_9 = 0$ (при этом принято также, что $W_m n_t^2 \approx 0$), то из (6) получим биквадратное уравнение для определения p_*:

$$p_*^4 \eta A_1 - p_*^2(\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5) - (\eta A_4 - A_6) = 0, \tag{8}$$

откуда

$$p_*^2 = \frac{(\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5) - \sqrt{(\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5)^2 + 4\eta A_1(\eta A_4 - A_6)}}{2\eta A_1}. \tag{9}$$

Разлагая радикал в формуле (9) в ряд, найдем приближенное соотношение:

$$p_*^2 \approx \frac{A_6 - \eta A_4}{\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5}. \tag{10}$$

Теперь по (7) с учетом (10) получим

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0}\eta\sqrt{\frac{A_6 - \eta A_4}{\eta^2 A_2 + \eta A_3 + A_5}}. \tag{11}$$

Сделаем еще одно приближение, положив $A_4 \approx A_4' = r^2(lQ_{\Sigma m} - cV_m)$, $A_3 \approx A_3' = 2D_m r(c + 2cV_m f)$ и $A_5 \approx A_5' = 0$. При этом по (7) и (11) с учетом принятых выше обозначений получим:

$$u_0 = \varphi\psi\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_\Gamma Q_{\Sigma m} D_m}{2cT_\Gamma}} = \varphi\psi\frac{1}{2\rho_0}\sqrt{n_\Gamma\left(K_m + \frac{h_v}{h}K_{vm}\right)(\rho D_P)_m}, \tag{12}$$

где

$$\varphi = 2\sqrt{\frac{2q}{\varkappa}\left(1 - \frac{2q}{\varkappa}\right)}, \tag{13}$$

$$\psi = \sqrt{\frac{1 + \frac{K_{vm}}{K_m}\left[\frac{h_v}{h} + \frac{\varkappa}{(\varkappa - 2q)}\frac{h_w}{h} + \frac{2qn_{Am}}{t(\varkappa - 2q)}\right]}{1 + \frac{K_{vm}}{K_m}\left[\frac{h_v}{h} + 2\frac{h_w}{h}\right] + \frac{2q}{\varkappa}\frac{W_m}{K_m}}} \tag{14}$$

или более приближенно

$$\psi = \sqrt{\frac{1 + i\,\frac{2qn_{Am}}{t(\varkappa - 2q)}}{1 + \frac{2q}{\varkappa}\frac{W_m}{K_m}}}. \tag{15}$$

Если в соотношениях (12) и (14) положить $K_{vm}=0$ и $W_m=0$, то получится $\psi=1$ и из (12) — соотношение для определения скорости распространения пламени, которое было получено ранее [1, 2] без учета разветвления и обрыва цепей. Коэффициент φ, как и прежде [2], выражает зависимость u_0 от отношения коэффициента диффузии активного центра, умноженного на теплоемкость и плотность, к теплопроводности (величина $\varkappa$). Однако в рассматриваемом здесь более сложном случае величина $\varkappa$ входит и в соотношение для ψ (14).

Рассмотрим влияние квадратичного обрыва цепей ($W_m\neq 0$), линейного разветвления цепей ($K_{vm}>0$) и линейного обрыва цепей ($K_{vm}<0$) по приближенному, но более простому соотношению для ψ(14). Влияние скорости квадратичного обрыва цепей зависит от отношения константы W_m к константе K_m. Поэтому, очевидно, что влияние квадратичного обрыва цепей будет сказываться тем сильнее при прочих сходных условиях, чем ниже будет температура горения T_Γ', так как при понижении T_Γ' убывает K_m и возрастает W_m. Уменьшение $\varkappa$ будет увеличивать степень влияния W на u_0. При наличии линейного разветвления цепей влияние W будет проявляться тем меньше, чем больше будет константа скорости разветвления K_{vm}. Влияние линейного разветвления цепей на u_0 будет тем значительнее, чем меньше будет $t=n_\Gamma/2$ (при снижении n_Γ относительно возрастает роль скорости зарождения и разветвления цепей, так как уменьшается диффузионный поток активного центра) и чем меньше будет $\varkappa$, так как при этом относительно уменьшается количество активных центров, доставляемых в зону реакции диффузией.

Влияние линейного обрыва цепей ($K_v<0$ или $i<0$) тем значительнее, чем меньше n_Γ при прочих сходных условиях (при снижении n_Γ относительно возрастает роль разветвления цепей). Это влияние проявляется в основном благодаря изменению второго члена в числителе (14) или (15). Уменьшение $\varkappa$ увеличивает степень влияния скорости линейного обрыва цепей на u_0. K_v входит еще в соотношение (12) и снижает u_0, если $h_v\neq 0$.

Численные расчеты. При помощи полученных выше соотношений были выполнены численные расчеты на примере пламени разложения гидразина, которое уже исследовалось в [1]. Все исходные данные, необходимые для вычисления скоростей распространения пламени, были без изменения взяты по [1]. Напомним выражения для констант скоростей:

$$K_m = Z_A \frac{1}{\mu_P}\rho_m^2 \exp(-E/RT_m'); \quad R_m = Z_P \frac{n_{A_m}}{\mu_A}\mu_P\rho_m \exp(-E_P/RT_m'),$$

$$W_m = Z_0 \frac{1}{\mu_P\mu_M}\rho_m^3.$$

Дополнительные исходные данные, принятые в настоящих расчетах: $h_v=0$, $Q_v=0$, $Q_\Sigma=Q$, $h_w=3\cdot 10^3$ *кал/г*, $h_R=2\cdot 10^3$ *кал/г*.

Были вычислены коэффициенты уравнения (6) и было установлено, что p_*, вычисленное по (6), не отличается практически от p_*, рассчитанного по (8). Этим доказывается обоснованность сделанного ранее [1] и принятого при получении уравнения (8) допущения о том, что можно пренебрегать скоростью зарождения активных центров, так как диффузией их доставляется значительно больше. В табл. 1 приводятся значения u_0 для пламени разложения гидразина с температурой горения $T_\Gamma'=1950\,°$K [1]. Из сравнения данных второго столбца ($i=0$, $W=0$) с данными третьего столбца ($i=0$, $W=0$) следует, что скорость квадратичного обрыва цепей оказывает весьма малое влияние на u_0. Расчет по наиболее приближенным соотношениям (12) и (13) с использованием (14) или (15) дает результаты, близкие к тем, которые получаются по соотношениям (7) и (9), если i невелико. При $i=0{,}1$ ошибка, связанная с использованием приближенных, по сравнению с (7) и (9), соотношений (12) и (13) с (14) или (15), составляет примерно 10%.

В [1] была сделана оценка величины $i > 0$, необходимой для компенсации влияния скорости квадратичного обрыва цепей. Данные в табл. 1 подтверждают правильность этой оценки.

В табл. 2 приводятся u_0 для пламени разложения гидразина с температурой горения $T'_\Gamma = 1280°K$. В этом случае квадратичный обрыв цепей приводит к более значительному снижению u_0 (по сравнению с расчетом при

Таблица 1

Влияние разветвления и обрыва цепей на скорость распространения пламени u_0 (см/сек) на примере пламени разложения гидразина при $T'_0=300$ °K и $T'_\Gamma=1950$ °K [1]

Линейное разветвление i	0	0	$5\cdot10^{-3}$	10^{-2}	$5\cdot10^{-2}$	10^{-1}
Квадратичный обрыв цепей	$W=0$	$W\neq0$				
По соот. (7) и (9)	146	140	144	148	173	202
По соот. (12), (13) и (14)	146	135	139	142	164	181
По соот. (12), (13) и (15)	146	137	143	148	186	224

Таблица 2

Влияние разветвления и обрыва цепей на скорость распространения пламени u_0 (см сек) разложения гидразина при $T'_0=300$ °K и $T'_\Gamma=1280$ °K

Линейное разветвление	0	0	$5\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$5\cdot10^{-3}$
Квадратичный обрыв	$W=0$	$W\neq0$					
По (7) и (9)	7,35	5,10	5,45	5,79	8,05	10,2	20,3
По (12), (13) и (14)	7,35	5,11	5,47	5,82	8,08	10,2	20,3
По (12), (13) и 15	7,35	5,11	5,57	5,82	8,08	10,2	20,4

* В [4] было приведено значение скорости распространения пламени при $\varphi=1$.

$W = 0$), так как пламя с более низкой T'_Γ имеет более широкую зону реакции. При низкой T'_Γ приближенные соотношения (12) и (13) с (14) или (15) дают результаты, более близкие к тем, которые получаются по соотношениям (7) и (9).

Влияние учета разветвления и обрыва цепей на зависимость скорости распространения пламени от давления. Влияние давления на u_0 было рассмотрено в [3], где принималось во внимание соотношение (12) при $\varphi = 1$ и $\psi = 1$. Влияние коэффициента φ будет проявляться только через посредство изменения температуры горения, если не учитывать слабую зависимость (ρD_P) и λ от давления. Поэтому в смесях с низкими температурами горения T'_Γ коэффициент φ практически будет оставаться постоянным. В смесях с высокими T'_Γ при понижении давления величина q будет возрастать, и это будет приводить к изменению φ — в зависимости от размера величины $\varkappa$. При $\varkappa \gg 1$ понижение давления P_Σ при высоких T'_Γ поведет к увеличению φ [3] и, следовательно, к уменьшению показателя k в зависимости типа $u_0 \sim P^k_\Sigma$.

Влияние коэффициента ψ. При уменьшении P_Σ второй член в знаменателе соотношения (15) будет уменьшаться, так как $W \sim \rho^3$, а $K \sim \rho^2$. Это приведет к уменьшению показателя k (увеличение влияния P_Σ на u_0). Падение P_Σ будет поэтому сильнее всего сказываться в смесях с низкими T'_Γ, так как при низких T'_Γ, как было показано выше (см. табл. 1 и 2), скорость квадратичного обрыва цепей оказывает более сильное влияние на величину u_0. При понижении P_Σ увеличивается $t = n_\Gamma/2$. Вследствие этого будет уменьшаться влияние линейного обрыва цепей (если $K_v < 0$ или $i < 0$), что приведет к возрастанию ψ (уменьшение показателя k). Это влияние понижения P_Σ будет

более резко выражено в смесях с низкими $T'_Г$ из-за более быстрого возрастания t. Понижение P_Σ поэтому же приведет к снижению влияния линейного разветвления цепей (если $K_v > 0$ или $i > 0$) и, следовательно, к уменьшению ψ (увеличение показателя k). Понижение P_Σ будет и в этом случае больше всего сказываться на смесях с низкими температурами горения.

Влияние разветвления и обрыва цепей на зависимость скорости распространения пламени от коэффициента диффузии и теплопроводности. Зависимость u_0 от D_p и λ была расмотрена в [2], где не учитывалось изменение ψ. При уменьшении $\varkappa = c\varrho D_P/\lambda$ скорость квадратичного обрыва цепей будет оказывать более сильное влияние на величину u_0 [значение ψ (15) уменьшится]. В этом же направлении будет влиять и линейный обрыв цепей (если $K_v < 0$ или $i < 0$). Понижение $\varkappa$ будет приводить к возрастанию влияния линейного разветвления (15), т. е. к возрастанию ψ. Это было качественно показано еще в [2], где линейное разветвление было условно представлено как зарождение цепей.

ВЫВОДЫ

1. Получены соотношения для определения скорости распространения пламени с учетом влияния: скорости линейного разветвления и обрыва цепей, скорости квадратичного обрыва цепей, скорости зарождения цепей, теплопроводности и коэффициента диффузии активного центра.

2. Из полученных соотношений следует, что квадратичный обрыв цепей оказывает на величину скорости распространения пламени тем большее влияние, чем ниже температура горения и чем меньше отношение произведения теплоемкости на плотность и коэффициент диффузии к теплопроводности. При уменьшении этого отношения или при снижении концентрации активного центра при температуре горения возрастает влияние линейного разветвления и обрыва цепей на скорость распространения пламени, так как в этих случаях относительно снижается количество активных центров, доставляемых диффузией.

3. По полученным соотношениям на примере двух случаев пламени разложения гидразина выполнены расчёты, иллюстрирующие влияние квадратичного обрыва и линейного разветвления цепей на величину скорости распространения пламени.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1740.
2. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 442.
3. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 204.
4. Л. А. Ловачев, Докл. АН СССР **123**, 501 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

М. И. КАБАЧНИК, Т. Я. МЕДВЕДЬ, Г. К. КОЗЛОВА, В. С. БАЛАБУХА, Е. А. МИРОНОВА и Л. И. ТИХОНОВА

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

В опубликованном ранее сообщении [1] нами были приведены некоторые данные, полученные при испытании комплексообразующей способности этилендиаминобисалкилфосфиновых и некоторых других аминоалкилфосфиновых кислот. Полученные результаты показали, что этилендиаминобисалкилфосфиновые кислоты образуют с иттербием и иттрием устойчивые комплексные соединения. Представлялось интересным продолжить синтез аминоалкилфосфиновых кислот в направлении получения новых комплексообразователей, а также сопоставить свойства полученных фосфорорганических кислот с аналогичными аминокарбоновыми кислотами.

Этилендиаминобисалкилфосфиновые кислоты были синтезированы нами ранее взаимодействием альдегидов или кетонов с диалкилфосфитами и этилендиамином. Тогда, однако, не был получен начальный представитель этого ряда — этилендиаминобисметилфосфиновая кислота. Мы нашли, что параформальдегид, так же как и другие ранее испытанные альдегиды и кетоны, реагируют с этилендиамином и диэтилфосфитом, но реакция протекает значительно труднее

$$NH_2CH_2CH_2NH_2 + 2CH_2O + 2HPO(OC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{(I)}{[(C_2H_5O)_2OPCH_2NHCH_2]_2} + 2H_2O$$

Образующийся при этом этиловый эфир этилендиаминобисметилфосфиновой кислоты (I) был охарактеризован в виде пикрата; выход эфира ~10%. Омылением эфира соляной кислотой получена свободная этилендиаминобисметилфосфиновая кислота (II):

$$\underset{(II)}{(HO)_2P(=O)CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2P(=O)(OH)_2}$$

Указанная выше реакция, так же как с диалкилфосфитами, может быть осуществлена с диэтилтиофосфитом или этиловым эфиром фенилфосфинистой кислоты.

Этиловый эфир этилендиаминобисизопропилтиофосфиновой кислоты (III)

$$\underset{(III)}{(C_2H_5O)_2P(=S)-C(CH_3)_2-NHCH_2CH_2NH-C(CH_3)_2-P(=S)(OC_2H_5)_2}$$

* Сообщение 2.

был получен в виде пикрата с 26%-ным выходом. Попытки получить соответствующую кислоту не имели успеха: при омылении эфира выделялась сера.

При взаимодействии этилендиамина и ацетона с этиловым эфиром фенилфосфинистой кислоты был получен этиловый эфир этилендиаминобисфенилизопропилфосфиновой кислоты (IV)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5O \end{matrix}\Big\rangle \underset{\underset{O}{\|}}{P} - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - NHCH_2CH_2NH - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - \underset{\underset{O}{\|}}{P}\Big\langle \begin{matrix} C_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

(IV)

также выделенный в виде пикрата; и здесь при омылении эфира имел место распад кислоты.

Представляло интерес выяснить влияние введения карбоксильных групп в молекулу этилендиаминобисалкилфосфиновых кислот на их комплексообразующие свойства. На основе аминоалкилфосфиновых и этилендиаминобисалкилфосфиновых кислот мы попытались осуществить синтез соответствующих (карбоксиметил)аминоалкилфосфиновых и (ди-N-карбоксиметил)этилендиаминобисалкилфосфиновых кислот. Сопоставление различных путей получения этих веществ показало, что наиболее удобным является карбоксиметилирование формальдегидом и цианистым натрием в щелочной среде. Этот вариант давно известной реакции Штрекера [2] был сравнительно недавно подробно изучен Берсворзом [3] и оказался пригодным в нашем случае.

Для карбоксиметилирования этилендиаминобисметилфосфиновой кислоты лучшие результаты были получены нами при осуществлении синтеза при 20—32° и продолжительности реакции 35—40 час.

$$[(NaO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - CH_2NHCH_2]_2 + 2NaCN + 2CH_2O + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} (NaO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}CH_2 \\ NaOOCCH_2 \end{matrix}\Big\rangle N - CH_2\right]_2 + 2NH_3$$

(V)

Выделение кислоты (V) проводилось через свинцовую соль с последующим разложением ее сероводородом. Попытка карбоксиметилировать описанным выше способом этилендиаминобисизопропилфосфиновую кислоту не дала положительных результатов. По-видимому, в этом случае сказались затруднения пространственного характера.

Одновременно с (ди-N-карбоксиметил)этилендиаминобисметилфосфиновой кислотой (V) мы синтезировали некоторые (дикарбоксиметил)-аминоалкилфосфиновые кислоты. Хотя первые три представителя этой группы веществ были описаны Шварценбахом [4], интересно было сравнить их комплексообразующие свойства с другими аминоалкилфосфиновыми кислотами. Для синтеза (дикарбоксиметил)аминометилфосфиновой кислоты (VI) мы применили упоминавшуюся выше реакцию карбоксиметилирования к аминометилфосфиновой кислоте

$$\begin{matrix} HOOCCH_2 \\ HOOCCH_2 \end{matrix}\Big\rangle N - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{P}\Big\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

(VI)

Выход кислоты ~60%.

Взаимодействием этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты был получен этиловый эфир α-(карбоксиметил)аминоизопропилфосфиновой кислоты (VII)

$$C_2H_5OOCCH_2HN{-}C(CH_3)_2{-}P(=O)(OC_2H_5)_2$$

(VII)

с выходом ~60%. Реакция протекает при многодневном стоянии смеси веществ при комнатной температуре. Повышение температуры реакции ведет к резкому снижению выхода. Этот же эфир был получен также общим методом синтеза эфиров аминоалкилфосфиновых кислот [5] при применении в качестве аминокомпонента этилового эфира глицина

$$HPO(OC_2H_5)_2 + NH_2CH_2COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_5C_2OOCCH_2NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2 + H_2O$$

В этом случае выход эфира составил 25%. Действием соляной кислоты эфир (VII) был омылен в α-(карбоксиметил)аминоизопропилфосфиновую кислоту (VIII)

$$HOOCCH_2HN{-}C(CH_3)_2{-}P(=O)(OH)_2$$

(VIII)

α-(Дикарбоксиметил)аминоизопропилфосфиновая кислота (IX) была получена по методике, примененной Шварценбахом для синтеза β-(дикарбоксиметил)аминоэтилфосфиновой кислоты

$$(HOOCCH_2)_2N{-}C(CH_3)_2{-}P(=O)(OH)_2$$

(IX)

Испытание комплексообразующей способности синтезированных соединений проводилось при помощи описанной ранее хроматографической методики [6]. Хроматографическому исследованию подвергали как аминофосфиновые, так и соответствующие аминополикарбоновые кислоты для сравнительной характеристики их комплексообразующей способности. В экспериментах на колонке катионита КУ-2 применяли изотоп иттрия Y^{91}. Для испытания аминофосфиновых и соответствующих аминокарбоновых кислот использованы растворы одинаковых концентраций, pH 6,7 и ионой силы. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Активность комплексообразователя характеризуется величиной V_{max}, которая соответствует общему объему фильтрата, вытекающего из колонки катионита с сорбированными на ней ионами элемента, с начала промывания и до достижения максимума концентрации вымываемого элемента в фильтрате. Величина V_{max} при прочих равных условиях зависит от степени устойчивости комплексных соединений и тем меньше, чем выше последняя.

Из сопоставления величин концентраций и V_{max} (см. таблицу) следует, что комплексообразующие свойства испытанных соединений возрастают от 1-го к 3-му и от 4-го к 5-му.

Таблица

V_{max} (в *мл*) кривой вымывания Y^{3+} с колонки катионита КУ=2

Аминоалкилфосфиновые кислоты				Аминокарбоновые кислоты			
формула	ионная сила	концентрация в *М/л*	V^*_{max}	формула	ионная сила	концентрация в *М/л*	V^*_{max}
$NH_2CH_2PO(OH)_2$	1,2	0,53	0,25	NH_2CH_2COOH	1,2	0,53	2,7
$HOOCCH_2NHC(CH_3)_2PO(OH)_2$	0,16	0,0387	3,1	$HOOCH_2CNHCH_2COOH$	0,16	0,0387	9,0
$(HOOCCH_2)_2NCH_2PO(OH)_2$	0,03	0,01	2,1	$(HOOCCH_2)_2NCH_2COOH$	0,03	0,01	4,8
$(HOOCCH_2)_2NC(CH_3)_2PO(OH)_2$	0,03	0,01	2,2				
$(HO)_2OPCH_2NHCH_2CH_2NHCH_2PO(OH)_2$	0,31	0,014	2,1	$HOOCCH_2NHCH_2CH_2NCH_2COOH$	0,31	0,014	9,0
$(HO)_2OPCH_2(HOOCCH_2)NCH_2CH_2N(CH_2PO(OH)_2)(CH_2COOH)$	0,024	0,003	3,7	$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$	0,024	0,003	4,2

* Величина V_{max} является средней величиной нескольких параллельных опытов, отклонения от этой величины составляют ±0,1 *мл*.

Сравнение V_{max} членов горизонтального ряда показывает, что все аминофосфиновые кислоты как комплексообразователи сильнее соответствующих аминокарбоновых кислот. Наименьшая разница в величинах V_{max} наблюдается для последнего члена ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пикрат этилового эфира этилендиаминобисметилфосфиновой кислоты (I). К смеси 6,9 *г* (0,05 *М*) диэтилфосфита и 1,5 *г* (0,025 *М*) этилендиамина постепенно при перемешивании прибавлялось 1,5 *г* (0,05 *М*) параформальдегида. Реакция протекала с растворением параформа и разогреванием до 70°. Затем реакционная смесь нагревалась 1 час при 85°. Полученный сироп экстрагировался 10-кратным объемом сухого эфира. Эфирный экстракт сушился сульфатом натрия, а затем к нему прибавлялся эфирный раствор пикриновой кислоты. Получено 1,9 *г* (I) (выход 10%); т. разл. 191—192° (из этилового спирта). Найдено: С 34,6; 34,5; Н 4,4; 4,3; Р 7,4; 7,6; N 13,6; 13,6%. $C_{24}H_{36}P_2N_8O_{20}$. Вычислено: С 35,2; Н 4,4; Р 7,6; N 13,7%.

Этилендиаминобисметилфосфиновая кислота (II). Опыт сначала проводился так же, как и предыдущий. От эфирного экстракта был удален эфир, а к остатку (1,95 *г* сиропа) прибавлено 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор кипятился с обратным холодильником 7 час. Соляная кислота отгонялась в вакууме до постоянного остатка. При прибавлении к остатку воды выделился осадок, который был отфильтрован и перекристаллизован из разбавленной соляной кислоты. Получено 0,7 *г* (выход 10%); т. разл. 276—277°. Найдено: С 17,0; 16,8; Н 6,3; 6,1; Р 21,8; 21,7; N 9,5; 9,6; H_2O 12,6%. $C_4H_{18}P_2N_2O_8$. Вычислено: С 16,9; Н 6,4; Р 21,8; N 9,9; H_2O 12,7%. Вещество (II) трудно растворимо в воде; хорошо растворимо в кислотах и щелочах и нерастворимо в органических растворителях; кристаллизуется с двумя молекулами воды.

Пикрат этилового эфира этилендиаминобисизопропилтиофосфиновой кислоты (III). К смеси 15,4 *г* (0,1 *М*) диэтилтиофосфита и 3 *г* (0,05 *М*) этилендиамина были прибавлены по каплям 5,8 *г* (0,1 *М*) ацетона. Температура поднялась до 80°. Затем реакционная смесь нагревалась при 85° 15 мин., после чего экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт сушился сульфатом натрия. Из эфирного раствора получен пикрат (12 *г*, выход 26%) с т. разл. 128°. После перекристаллизации из этилового спирта т. разл. 130°. Найдено: С 37,4; 37,4; Н 5,0; 5,0; Р 6,7; 6,7; N 12,7; 12,8; S 6,6; 6,7%. $C_{22}H_{44}P_2N_8S_2O_{18}$. Вычислено: С 37,1; Н 5,0; Р 6,8; N 12,3; S 7,1%.

Пикрат этилового эфира этилендиаминобисфенилизопропилфосфиновой кислоты (IV). Получен так же, как (III), из 8,75 *г* (0,05 *М*) этилового эфира фенилфосфинистой кислоты, 1,5 *г* (0,025 *М*) этилендиамина и 2,9 *г* (0,05 *М*) ацетона. Получено 7,5 *г* (выход 32%) пикрата с т. разл. 152°. Найдено: С 45,9; 46,0; Н 4,6; 4,8; Р 6,4; 6,4; N 11,6; 11,7. $C_{36}H_{44}P_2N_8O_{18}$. Вычислено: С 46,0; Н 4,7; Р 6,6; N 11,9%.

При попытке получить этилендиаминобисфенилизопропилфосфиновую кислоту омылением эфира соляной кислотой было выделено вещество с т. пл. 80° (из диоксана). По данным анализа вещество является фенилфосфинистой кислотой. Найдено: С 50,6; 50,8; Н 4,8; 4,9; Р 21,5; 21,6%. $C_6H_7PO_2$. Вычислено: С 50,7; Н 5,0; Р 21,8%.

Ди-N-карбоксиметилэтилендиаминобисметилфосфиновая кислота (V). В четырехгорлую колбу помещались 7,1 *г* (0,016 *М*) натриевой соли этилендиаминобисметилфосфиновой кислоты, 2,3 *г* (0,048 *М*) цианистого натрия в 20 *мл* воды. При перемешивании было прибавлено 4,3 *г* (0,048 *М*) 36%-ного раствора формальдегида, разбавленного водой до 25 *мл*; формальдегид прибавлялся по каплям в продолжение 40 час. при постепенном повышении температуры реакции от 20 до 32°. После прибавления каждых 5 *мл* формальдегида от реакционной смеси отгонялось в вакууме 5 *мл* жидкости. После прибавления всего формальдегида реакционная смесь нейтрализовалась соляной кислотой, а затем обрабатывалась основным ацетатом свинца до полноты осаждения. Осадок свинцовой соли промывался горячей водой до исчезновения хлоридионов и затем обрабатывался сероводородом. Сульфид свинца отфильтровывался, фильтрат упаривался досуха на водяной бане. После перекристаллизации из воды получено 3,6 *г* (выход 62%) вещества с т. разл. 215°. Найдено: С 26,3; 26,4; Н 5,1; 5,2; Р 17,4; 16,8; N 7,8; 7,7%. $C_8H_{16}P_2N_2O_{18}$. Вычислено: С 26,4; Н 5,0; Р 17,0; N 7,7%. Вещество (V) хорошо растворимо в воде.

(Дикарбоксиметил)аминометилфосфиновая кислота (VI). Получена из 3,2 *г* (0,02 *М*) натриевой соли аминометилфосфиновой кислоты, 3,2 *г* (0,06 *М*) цианистого натрия, 0,5 *г* едкого натра в 15 *мл* воды и 6 *г* (0,06 *М*) 36%-ного раствора формальдегида так же, как в синтезе вещества (V). После нейтрализации реакционной смеси и прибавления спирта выпал осадок. После перекристаллизации из водного спирта получено вещество (VI), 3,2 *г* (выход 61%); т. разл. 208°. Найдено: С 26,3; 26,0; Н 4,5; 4,5; Р 13,5; 13,5; N 6,4; 6,4%. $C_5H_{10}PNO_7$. Вычислено: С 26,4; Н 4,4; Р 13,6; N 6,2%. Вещество хорошо растворимо в горячей воде.

Этиловый эфир α-(карбоксиметил)аминоизопропилфосфиновой кислоты (VII). Взаимодействием этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты с хлоруксусным эфиром. Смесь 39 *г* (0,2 *М*) этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты и 12,2 *г* (0,1 *М*) хлоруксусного эфира была оставлена стоять при комнатной температуре. Через несколько дней из раствора началось выделение кристаллов (хлоргидрат этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты). Через 40—45 дней к смеси прибавлялся избыток эфира, кристаллы отделялись, фильтрат промы-

вался небольшим количеством воды и сушился сернокислым натрием. Эфир удалялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 16,8 *г* вещества (VII) (выход 60%) т. кип. 77—81° ($3 \cdot 10^{-4}$ *мм*); n^{20}_D1,4444; d_4^{20} 1,0810, найдено *MR* 69,05; вычислено *MR* 69,10. Найдено: Н 8,7; 8,8; С 47,0; 46,4; Р 11,0; 11,2; N 4,9; 5,2%. $C_{11}H_{24}PNO_5$. Вычислено: Н 8,6; С 46,9; Р 11,0; N 5,0%.

Взаимодействие этилового эфира глицина с диэтилфосфитом и ацетоном. Безводный этиловый эфир глицина, полученный по методике Гаврилова и Акимовой [8], полимеризуется через 2—3 часа. Мы нашли, что после трехкратной перегонки в токе азота этиловый эфир глицина [т. кип. 42° (6 *мм*); 52° (10 *мм*); n^{20}_D 1,4241; d_4^{20} 1,002; найдено *MR* 25,74; вычислено *MR* 25,75) не изменяется при 0—4° в течение 2—3 суток и может быть применен в описанной ниже реакции.

Смесь 13,8 *г* (0,1 *M*) диэтилфосфита, 10,3 *г* (0,1 *M*) этилового эфира глицина и 8,7 *г* (0,15 *M*) ацетона перемешивалась в атмосфере азота и постепенно нагревалась до 90°. Эта температура поддерживалась в течение 3 час. Реакционная смесь экстрагировалась 10-кратным объемом эфира. Эфирный раствор сливался с сиропообразного остатка и сушился сульфатом натрия. Эфир удалялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 7 *г* (выход 25%) вещества с т. кип. 79—83° ($2 \cdot 10^{-4}$ *мм*); n^{20}_D 1,4440; d^{20}_4 1,0810; найдено *MR* 69,05; вычислено *MR* 69,10.

α-(Карбоксиметил)аминоизопропилфосфиновая кислота (VIII). 7 *г* этилового эфира α-(карбоксиметил)аминоизопропилфосфиновой кислоты (VII) и 40 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятились 7 час. с обратным холодильником. После удаления соляной кислоты оставшийся сироп обесцвечивался углем и обрабатывался абсолютным этиловым спиртом. Выпавший осадок был перекристаллизован из воды. Получено 0,8 *г* кислоты (выход 15%); т. разл. 197—198°. Найдено: С 30,4; 30,3; Н 6,1; 6,1; Р 15,4; 15,6; N 7,1; 7,3%. $C_5H_{12}NPO_5$. Вычислено: С 30,5; Н 6,1; Р 15,7; N 7,1%.

α-(Дикарбоксиметил)аминоизопропилфосфиновая кислота (IX). 15,7 *г* (0,1 *M*) α-аминоизопропилфосфиновой кислоты были растворены в 25 *мл* 8 *N* раствора (0,2 *M*) едкого натра и к раствору прибавлено 23,5 *г* (0.2 *M*) хлорацетата натрия. К смеси, нагреваемой на кипящей водяной бане, прибавлялось 25 *мл* 8 *N* раствора (0,2 *M*) едкого натра с такой скоростью, чтобы pH среды соответствовало 10—11. В отдельных пробах определялось количество хлориона. Реакция заканчивалась, когда количество хлориона достигало вычисленного. Затем реакционная смесь нейтрализовалась, и кислота выделялась через свинцовую соль так же, как в синтезе вещества (V). После удаления сернистого свинца фильтрат концентрировался до постоянного остатка. Полученный сироп смешивался с абсолютным спиртом; постепенно из раствора выделился осадок 5,4 *г* (выход 20%). После двукратной перекристаллизации из воды т. разл. 150—151°. Найдено: С 32,7; 32,7; Н 5,9; 5,9; Р 11,6; 11,7; N 5,4; 5,4%. $C_7H_{14}NPO_7$. Вычислено: С 32,9; Н 5,5; Р 12,1; N 5,5%.

Иминодиуксусная кислота была синтезирована по Чейзу и Даунсу [7]; т. разл. 235°. Этилендиаминобисуксусная кислота была любезно предоставлена В. Г. Яшунским, за что авторы выражают ему благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы некоторые аминоалкилфосфиновокарбоновые кислоты и хроматографическим методом найдено, что они обладают комплексообразующими свойствами.

2. Комплексообразующая способность аминофосфиновых кислот выше таковой соответствующих аминокарбоновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. К. Козлова, М. М. Сенявин, В. С. Балабуха и Л. И. Тихонова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1073.
2. F. Strecker, Liebigs Ann. Chem. **75**, 27 (1850).
3. F. J. Bersworth, J. Organ. Chem. 353 (1949).
4. G. Swarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, Helv. chim. acta **32**, 1175 (1949).
5. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 314.
6. М. М. Сенявин и Л. И. Тихонова, Ж. неорган. химии **1**, 2772 (1956).
7. B. H. Chase, A. M. Downes, J. Chem. Soc. **1953**, 3875.
8. Н. И. Гаврилов и Л. Н. Акимова, Ж. общ. химии **17**, 2115 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, М. Я. ХОРЛИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К 1,1-ДИХЛОР-ПРОПЕНУ-2 В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

Двумя из авторов данной статьи с сотрудниками было показано, что присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлорпропену [1] и 1,1,1-трихлор-2-метилпропену [2] в присутствии перекиси бензоила течет с перегруппировкой ранее не известного типа. Эта перегруппировка была интерпретирована как изомеризация свободных радикалов типа (I) в радикалы типа (II) в растворе

$$\underset{(I)}{CCl_3\dot{C}XCH_2Br} \rightarrow \underset{(II)}{\dot{C}Cl_2CXClCH_2Br},$$

где X=H, CH_3.

Было также показано, что аналогичная перегруппировка радикалов в растворе наступает и в случае присоединения брома [3] или бромтрихлорметана [1] к 1,1,1-трихлорпропену в присутствии перекиси бензоила. Эта перегруппировка, по-видимому, связана с тем, что радикалы типа (II) более стабильны, чем радикалы типа (I). Настоящая работа посвящена изучению перегруппировки в растворе радикалов строения $CHCl_2\dot{C}HCH_2Br$. Для этой цели мы осуществили исследование реакции присоединения бромистого водорода к 1,1-дихлорпропену-2 в присутствии перекиси бензоила при температуре 60—70°.

В соответствии со схемой перекисного эффекта изучаемая реакция должна была привести к получению 1,1-дихлор-3-бромпропана. В случае перегруппировки промежуточно образующихся радикалов (III) в радикалы (IV)

$$\underset{(III)}{CHCl_2\dot{C}HCH_2Br} \rightarrow \underset{(IV)}{\dot{C}HClCHClCH_2Br}$$

можно было ожидать образования 1,2-дихлор-3-бромпропана по схеме:

$$Bz_2O_2 \rightarrow C_6H_5^{\cdot}$$

$$C_6H_5^{\cdot} + HBr \rightarrow C_6H_6 + Br^{\cdot}$$

$$CHCl_2CH = CH_2 + Br^{\cdot} \rightarrow CHCl_2\dot{C}H - CH_2Br$$

$$\underset{(III)}{CHCl_2\dot{C}HCH_2Br} \rightarrow \underset{(IV)}{\dot{C}HClCHClCH_2Br}$$

$$\dot{C}HClCHClCH_2Br + HBr \rightarrow CH_2ClCHClCH_2Br + Br^{\cdot}$$

При осуществлении этой реакции с 35%-ным выходом был получен 1,2-дихлор-3-бромпропан наряду с жидкими и твердыми продуктами более высокого молекулярного веса. Строение 1,2-дихлор-3-бромпропана было доказано встречным синтезом посредством присо-

единения хлора к бромистому аллилу в кислой среде. Дихлорбромпропаны, полученные обоими путями, были идентифицированы через их изотиомочевинные производные определением температуры плавления смешанной пробы их пикратов строения:

$$CH_2Cl—CHCl—CH_2S—C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$$

Образование изотиомочевинного производного имеет место при более жестких условиях, чем в случае реакций тиомочевины с аллилгалогенидами, ср. [4].

Строение полученных дихлорбромпропанов и их идентичность подтверждены также тем, что при дегидрогалоидировании из них получен один и тот же 2,3-дихлорпропен-2, идентифицированный в виде пикрата изотиомочевинного производного с т. пл. 170°. Если бы в процессе реакции бромистого водорода с 1,1-дихлорпропеном-2 имело место образование также и 1,1-дихлор-3-бромпропана, то при дегидрогалоидировании были бы получены также 1,1-дихлорпропен-2 и 1,3-дихлорпропен-1.

В связи с этим нами было изучено отношение указанных дихлорпропенов к действию тиомочевины. Было найдено, что 1,3-дихлорпропен-1 легко образует изотиомочевинное производное, выделенное в виде пикрата с т. пл. 195°. 1,1-Дихлорпропен-2 взаимодействует с тиомочевиной лишь в жестких условиях и дает пикрат, плавящийся при 182°. Оба пикрата имеют состав $C_{10}H_{10}ClN_5O_7S$ и, по-видимому, являются стереоизомерами. Смешанные пробы этих пикратов с пикратами, полученными из продуктов дегидрогалоидирования дихлорбромпропанов, показывают депрессию температуры плавления. Исследование всех фракций, полученных при дегидрогалоидировании 1,2-дихлор-3-бромпропана посредством выделения пикратов изотиомочевинных производных, показало отсутствие в них как 1,1-дихлорпропена-2, так и 1,3-дихлорпропена-1.

Найденные результаты показывают, что и в данном случае реакция шла с перегруппировкой с переходом атома хлора от дихлорметильной группы к соседнему углеродному атому. Изученная реакция представляет интерес и с точки зрения исследования химических превращений, характерных для дихлорметильной группы; последняя в реакциях гетеролитического типа значительно менее реакционноспособна, чем трихлорметильная группа. Результаты данной работы показывают, что дихлорметильная группа легко вступает в реакции гомолитического типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение бромистого водорода к 1,1-дихлорпропену-2 в присутствии перекиси бензоила. Раствор перекиси бензоила (0,5 *г*) в 35 *г* 1,1-дихлорпропена-2 (n_D^{20} 1,4468; d_4^{20} 1,1685) насыщен током сухого бромистого водорода, свободного от брома, при температуре 60—70°. При этом постепенно выделяется белый аморфный осадок, который после окончания реакции отделен. Реакционная масса промыта раствором соды, водой, высушена над $CaCl_2$. Продукты реакции фракционированы на колонке при давлении 28 *мм*. Получены следующие фракции: I — с т. кип. 60—65°; 1,5 *г*; n_D^{20} 1,5076, II — с т. кип. 65—70°; 3,5 *г*; n_D^{20} 1,5089; III — с т. кип. 70—73°; 3,5 *г*; n_D^{20} 1,5120; IV — с т. кип. 73—75°; 21 *г*; n_D^{20} 1,5171; d_4^{20} 1,7504; остаток 15 *г*.

Фракция IV вторично перегнана на колонке, в результате чего выделено вещество (1,2-дихлор-3-бромпропан), имеющее следующие

константы: т. кип. 72° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,7488; найдено *MR* 33,20 . $C_3H_5Cl_2Br$. Вычислено *MR* 33,55. Найдено: С 18,86; 18,90; Н 2,71; 2,76; галоид 77,96; 78,05%. $C_3H_5Cl_2B_2$. Вычислено: С 18,78; Н 2,63; галоид 78,60%.

Получен пикрат S-(2,3-дихлорпропил)изотиомочевины с т. пл. 151°. Проба смешанного плавления с пикратом, синтезированным независимым путем (см. ниже), депрессии не показала. Найдено: С 28,77; 28,78; Н 2,55; 2,55%. $C_{10}H_{11}Cl_2N_5O_7S$. Вычислено: С 28,86; Н 2,67%.

По аналогии с реакцией бромистого водорода с 1,1,1-трихлор-2-метилпропеном-2 [2] можно было ожидать также образования 1-хлор-3-бромпропена-1. Однако исследование фракций I—III на содержание аллилгалогенидов (реакцией с тиомочевиной в мягких условиях и с ртутью на солнечном свету) дало отрицательный результат

Дегидробромирование 1,2-дихлор-3-бромпропана. К 32,3 *г* дихлорбромпропана, полученного в результате присоединения бромистого водорода к 1,1-дихлорпропену-2, прибавлено по каплям 11,3 *г* КОН в 50 *мл* метилцеллозольва при перемешивании и охлаждении реакционной массы до 0°. Затем реакционная масса промыта несколько раз водой, высушена над $CaCl_2$. При перегонке из колбы Фаворского получены следующие фракции I — с т. кип. 95—100°; 12 *г*; n_D^{20} 1,4620 и II — с т. кип. 100—115°; 1,9 *г*; n_D^{20} 1,4828.

Фракция I, содержащая, в основном, 1,2-дихлорпропен-2, вторично перегнана; т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4619; d_4^{20} 1,2193; найдено *MR* 25,25. $C_3H_4Cl_2F$. Вычислено *MR* 25,42. Выход 1,2-дихлорпропена-2 65% от теорет. Литературные данные для 1,2-дихлопропена-2 [5]: т. кип. 93,8°; d_4^{20} 1,211; n_D^{20} 1,4603. Получен пикрат S-(2-хлорпропенил-2) изотиомочевины с т. пл. 170,5—171°.

Проба смешанного плавления с пикратом, синтезированным независимым путем (см. ниже), депрессии не показала. Найдено: С 31,94; 31,82; Н 2,89; 2,70; Cl 9,69; 9,66%. $C_{10}H_{10}ClN_5O_7S$. Вычислено: С 31,62; Н 2,65; Cl 9,34%.

Из фракции II был также получен только пикрат S-(2-хлорпропенил-2) изотиомочевины с т. пл. 170°. Смешанная проба с пикратом, полученным из фракции I, плавилась при 170°.

Взаимодействие 1, 1-дихлорпропена-2 и 1,3-дихлорпропена с тиомочевиной. Реакция между 1, 1-дихлорпропеном-2 (0,4 *г*) и тиомочевиной (0,5 *г*) в 5 *мл* этилового спирта проведена в запаянной стеклянной ампуле при нагревании на кипящей водяной бане в течение 3 час. Изотиомочевинное производное выделено в виде пикрата с т. пл. 182° (из спирта). Найдено: С 31,49; 31,39; Н 2,52; 2,61%. $C_{10}H_{10}ClN_5O_7S$. Вычислено: С 31,62; Н 2,65%. 1,3-Дихлорпропен реагирует с тиомочевиной в обычных условиях [4]. Получен пикрат, плавящийся при 195° (из спирта), значительно лучше растворимый в спирте, чем вышеописанный пикрат с т. пл. 182°. Найдено: С 32,01; 31,92; Н 2,69; 2,75%. $C_{10}H_{10}ClN_5O_7S$. Вычислено: С 31,62; Н 2,65%. Смешанные пробы этих пикратов с пикратом, полученным из продукта дегидробромирования 1,2-дихлор-3-бромпропана, показывают депресию температуры плавления.

Присоединение хлора к бромистому аллилу. В раствор 39 *г* бромистого аллила в 15 *мл* соляной кислоты и 15 *мл* серного эфира пропускался ток хлора с хлористым водородом в течение 4—5 час. Затем реакционная масса промыта раствором соды, водой, высушена над $CaCl_2$, перегнана на колонке при давлении 25 *мм*. Получены следующие фракции: I — с т. кип. 55—62°; 4,6 *г*; n_D^{20} 1,5095; II — с т. кип. 62—65°; 33,7 *г*; n_D^{20} 1,5170; III — с т. кип. 65—67°; 1,8 *г* n_D^{20} 1,5160; остаток 12 *г*. Фракции I, III и остаток ближе не исследовались.

Фракция II перегнана вторично на колонке, в результате чего выделен 1,2-дихлор-3-бромпропан, имеющий следующие константы: т. кип. 75° (33 *мм*); n_D^{20} 1,5173; d_4^{20} 1,7426; найдено *MR* 33,33. $C_3H_5Cl_2Br$. Вычислено MR 33,55. Найдено: С 18,94; 18,97; Н 2,61; 2,63%. $C_3H_5Cl_2Br$. Вычислено: С 18,78; Н 2,63%. Получен пикрат S-(1,2-дихлорпропил) изотиомочевины с т. пл. 151—152°. Найдено: С 28.26; 28,34; Н 2,50; 2,62%. $C_{10}H_{11}Cl_2N_5O_7S$. Вычислено: С 28,86; Н 2,67%. При действии на этот бромдихлорпропан КОН в метилцеллозольве получен продукт дегидробромирования, из которого без предварительной перегонки было выделено производное изотиомочевины в виде пикрата с т. пл. 170°. Найдено: С 31,74; 31,79; Н 2,63; 2,69%. $C_{10}H_{10}ClN_5O_7S$. Вычислено: С 31,62; Н 2,65%.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии бромистого водорода с 1,1-дихлорпропеном-2 в присутствии перекиси бензоила наблюдается гомолитическая перегруппировка радикалов по схеме: $CHCl_2\dot{C}HCH_2Br \rightarrow \dot{C}HClCHCl—CH_2Br$ с образованием 1,2-дихлор-3-бромпропана.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР **81**, 199 (1951).
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Б. Белявский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1058.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост, Докл. АН СССР **113**, 828 (1957).
4. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, 1957, стр. 264.
5. M. Groll, Industr. and Engng. Chem. **31**, 1534 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Е. Ц. ЧУКОВСКАЯ, Ш. А. КАРАПЕТЯН и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ С СИЛАНАМИ

Как было показано ранее [1—3], олефины вступают в реакцию термической теломеризации с соединениями, содержащими Si-H-связь. Реакция проводилась в стальных автоклавах при температуре 260—320° и повышенном давлении без добавления каких-либо инициаторов или катализаторов.

Осуществлена термическая теломеризация этилена с трихлорсиланом [2], метилдихлорсиланом [1], фенилдихлорсиланом [3], триэтилсиланом [3], а также пропилена с метилдихлорсиланом [1]. Реакция может быть изображена схемой:

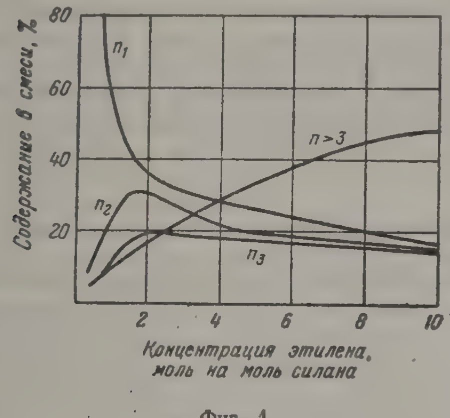
$$n > C{=}C < + H{-}SiXYZ \rightarrow H\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right]_n SiXYZ,$$

где X, Y, Z=Cl, CH_3, C_2H_5, C_6H_5.

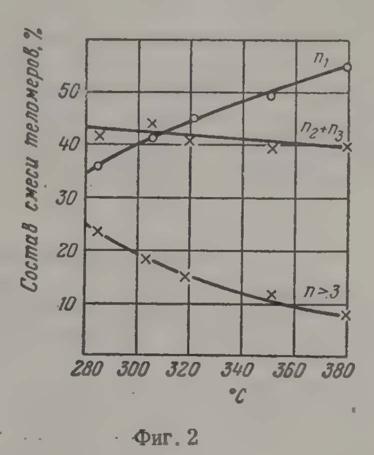
Термическая теломеризация олефинов с силанами, по-видимому, является цепной реакций, так как приводит к получению смеси теломер-гомологов в условиях, когда низшие теломеры не способны вступить в реакцию с олефином с образованием высших теломеров. Поскольку реакция проводилась в стальных автоклавах, можно было подозревать, что она катализируется стенками автоклава или инициируется следами хлоридов тяжелых металлов, которые могли образоваться в результате реакции исходных хлорсиланов со стенками автоклава. Для проверки этих предположений нами была осуществлена реакция между этиленом и метилдихлорсиланом в запаянной стеклянной трубке при температуре 320—340° и давлении ~50 *атм.* Полученные в этом опыте результаты вполне аналогичны тем, которые были наблюдены при проведении реакции в близких условиях, но в автоклаве. В обоих случаях имело место образование смеси теломеров. Таким образом было доказано, что термическая теломеризация действительно может быть осуществлена в отсутствие инициаторов или катализаторов (табл. 1). То, что термическая теломеризация не связана с образованием следов галогенидов тяжелых металлов под действием исходных веществ на стенки автоклава, было подтверждено легким и гладким вступлением трифенилсилана в реакцию теломеризации с этиленом в автоклавах. Трифенилсилан, очевидно, не способен обусловить примесь галогенидов металлов. Ранее было показано, что триэтилсилан также дает при нагревании с этиленом в автоклаве под давлением смесь теломеров [3].

Эти данные говорят в пользу предположения о том, что термическая теломеризация инициируется диссоциацией силана по связи Si—H. В пользу этого взгляда говорят также и наблюденные нами отличия, характеризующие влияние изменения условий реакции на ход термической теломеризации по сравнению с химически инициированной теломеризацией этилена с четыреххлористым углеродом или хлороформом. Так, для

реакций последнего типа, инициированных азодинитрилом-бис-изомасляной кислоты или перекисью бензоила, с повышением температуры повышается скорость реакции и резко снижается конверсия галоидметана, что связано с быстрым расходованием инициатора [4—7]. При термической теломеризации этилена с метилдихлорсиланом конверсия последнего может быть доведена до высоких значений (80—90%) при всех температурах, при которых идет реакция.



Фиг. 1



Фиг. 2

Известно, что гомолитическое присоединение силанов к замещенным этиленам в присутствии перекисей или УФ света течет против правила Марковникова по схеме:

$$RCH{=}CH_2 + H{-}SiX_3 \rightarrow RCH_2CH_2SiX_3.$$

Гетеролитическое присоединение силанов к замещенным этиленам, катализируемое основаниями, тетрапиридинникельхлоридом или платиной осуществляется по обоим возможным направлениям [8]:

$$RCH{=}CH_2 + H{-}SiX_3 \rightarrow RCH_2CH_2SiX_3 + \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{RCH}}SiX_3.$$

Для выяснения строения продукта присоединения метилдихлорсилана к пропилену в наших условиях он подвергался метилированию реактивом Гриньяра. Исследование спектра комбинационного рассеяния полученного триметильного производного показало, что он имеет строение: $CH_3CH_2CH_2Si(CH_3)_3$. Исследование спектра комбинационного рассеяния низшей фракции показало отсутствие изопропилтриметилсилана.

Таким образом, термическое присоединение прошло в одном направлении, аналогичном гомолитическому присоединению. Интересно отметить, что, подобно этилену [9, 10], взаимодействие пропилена с метилдихлорсиланом в присутствии платины течет при комнатной температуре, причем с выходом, близким к количественному образуется н. пропилметилдихлорсилан, строение которого также было доказано изучением его спектра комбинационного рассеяния.

В данной работе, кроме того, нами более подробно исследовано на примере термической теломеризации этилена с метилдихлорсиланом влияние изменения температуры, давления и концентрации этилена на относительный выход отдельных теломеров. Как видно из табл. 2 и фиг. 1, закономерности изменения состава теломеров в зависимости от увеличения концентрации этилена, выявленные ранее для инициированной теломеризации на примерах четыреххлористого углерода и хлороформа [4—6], сохраняются и для термической теломеризации этилена с метилдихлор-

силаном. С увеличением количества этилена снижается содержание низших теломеров и возрастает содержание высших, причем количество каждого компонента проходит через максимум, величина которого падает с ростом числа атомов в молекуле теломера. Однако в отличие от смесей полихлоралканов, у которых содержание первого члена ряда $n=1$ быстро снижается и при 100—150 *атм* и 5—10 *М* этилена на 1 *М* полихлорметана составляет 1—2%, смесь метилалкилдихлорсиланов в этих условиях содержит 26—18% метилэтилдихлорсилана.

Из данных табл. 3 видно, что скорость реакции сильно возрастает с повышением температуры. При давлении 100 *атм* и температуре 320—350° за 5—10 мин. достигается конверсия 60—80%. Состав смеси теломеров в этих опытах также закономерно изменяется: с повышением температуры увеличивается содержание низших и снижается содержание высших теломеров (фиг. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие этилена с метилдихлорсиланом в запаянной стеклянной трубке. В стеклянную ампулу, емкостью 300 *мл*, после предварительной продувки ее этиленом, загружено 11,5 *г* (0,1 *М*) CH_3SiCl_2H. Ампула помещена в сосуд Дьюара с жидким азотом. Этилен из газометра, после пропускания через осушитель, сконденсирован в ампуле. Всего загружено 4 *л* этилена (считая на 0° и 760 *мм*) или 4,3 *г* (0,18 *М*). Ампула, запаянная под уменьшенным давлением, помещена в стальной автоклав. В автоклав введен азот до давления 40 *атм*. Автоклав нагревался при температуре 320—340° в течение 3 час. Давление при этой температуре достигло 82 *атм*, давление в ампуле по расчету должно было достигнуть 40—50 *атм*. После охлаждения автоклава ампула вновь помещалась в сосуд Дьюара с жидким азотом и вскрывалась.

Продукт реакции перегонялся из колбы с небольшим дефлегматором. Выделены следующие фракции:
фр. I, т. кип. 43°, 3,5 *мл*; фр. II, т. кип. 50—98°, 1,3 *мл*; фр. III, т. кип. 98—110°, 4 *мл*; n_D^{20} 1,4185; d_4^{20} 1,0485; фр. IV, т. кип. 110—145°, 1,1 *мл*; n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 1,0155; фр. V, т. кип. 145—150°, 0,3 *мл*; n_D^{20} 1,4314; d_4^{20} 1,0037.

Фракция I представляет собой исходный метилдихлорсилан. Фракции III, IV и V содержат в основном метилэтилдихлорсилан и метил-н. бутилдихлорсилан.

Таблица 1

	Опыт в стекле	Опыт в автоклаве
Молярное соотношение этилен/силан	1,8	2,7
Конверсия метилдихлорсилана	46%	46%
Содержание метилэтилдихлорсилана в смеси продуктов реакции	80%	42%
Содержание метил-н. бутилдихлорсилана в смеси продуктов реакции	17%	28%

Литературные данные для метилэтилдихлорсилана: т. кип. 100° [1]; n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 1,0565; для этил-н. бутилхлорсилана [1]: т. кип. 147—148°; n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 1,0190*.

Для сравнения аналогичный опыт проведен в стальном автоклаве

* В текст нашей статьи [1] вкралась опечатка на стр. 272, табл. 1, вторую строку следует читать: d_4^{20} 1,0190.

емкостью 2700 *мл* с загрузкой 1 *М* CH_3SiCl_2H и 2,7 *М* этилена. Реакция с заметной скоростью пошла при 340°, давление при этом достигло 50 *атм*. Реакция продолжалась 40 мин., получено 76 *г* смеси метилалкилдихлорсиланов. В табл. 1 приводим сопоставление некоторых данных, полученных в описанных опытах.

Расхождение в выходах отдельных теломеров в сравниваемых опытах, вероятно, следует отнести за счет разницы в молярном отношении этилен/силан в этих опытах.

Термическая теломеризация трифенилсилана с этиленом. В автоклав емкостью 0,15 *л* загружено 32 *г* $(C_6H_5)_3SiH$, 30 *мл* н. гексана и 25 *г* этилена. Нагревание велось 12 час. при температуре 290—300°. При этом давление упало от 100 до 65 *атм*. Получено 36,6 *г* продукта реакции, который фракционирован в вакууме из колбы с небольшим дефлегматором. Получены следующие фракции: фр. I, т. кип. 155—175° (2,5 *мм*); 12,6 *г*; фр. II, т. кип. 150—165° (0,46 *мм*); 13 *г*; фр. III, т. кип. 165—180° (0,40 *мм*); 8 *г*; остаток 4 *г*.

Фракции I и II быстро закристаллизовались, а фракция III представляет собой медленно кристаллизующееся масло. Вещество фракции II после перекристаллизации из спирта плавится при 68—70°. Найдено: С 83,48; 82,79; Н 7,16; 7,19; Si 9,56; 9,32%. $C_{20}H_{20}Si$. Вычислено: С 83,26; Н 6,98; Si 9,73%.

От фильтрата отогнан спирт, и остаток объединен с фракцией III. После растворения в петролейном эфире вещество хроматографировано на окиси алюминия. Выделены белые кристаллы с т. пл. 81—82°. Найдено: С 83,52; 82,93; Н 7,28; 7,26; Si 8,49; 8,59%. $C_{22}H_{24}Si$. Вычислено: С 83,48; Н 7,63; Si 8,67%.

Поскольку $C_2H_5Si(C_6H_5)_3$ и $C_4H_9Si(C_6H_5)_3$ мало отличаются друг от друга по анализу, было проведено спектральное исследование этих соединений. Определение числа метиленовых и метильных групп при помощи измерения интенсивностей полос поглощения валентных СН-колебаний в группах CH_2 и CH_3 (2930 и 2965 $см^{-1}$) (по методу, аналогичному ранее описанному [11]) показало, что строение этих соединений отвечает предполагаемому.

Остаток, нерастворимый в спирте и петролейном эфире, экстрагирован кипящим бензолом, перекристаллизован из бензола и возогнан. Длинные игольчатые кристаллы с т. пл. 224° (в медном блоке). Литературные данные для $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ [12]; т. пл. 221°. Найдено: С 80,90; 80,90; Н 5,65; 5,66; Si 10,31; 10,60%. $C_{36}H_{30}Si_2O$. Вычислено: С 80,81; Н 5,65; Si 10,60%.

Реакции пропилена с метилдихлорсиланом

Присоединение метилдихлорсилана к пропилену в присутствии платинохлористоводородной кислоты. В стальной охлажденный автоклав, емкостью 0,5 *л*, помещено 65 *г* CH_3SiCl_2H, 50 *мл* пропилена и 0,1 *мл* раствора 0,00865 *г* H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте. Реакция начинается при достижении комнатной температуры и идет с заметным саморазогреванием. Через час продукт реакции выгружен из автоклава и фракционирован на колонке. Получено 77 *г* фракции с т. кип. 123—124°; n_D^{20} 1,4230; d_4^{20} 1,0432; найдено *MR* 38,34. $C_4H_{10}SiCl_2$. Вычислено *MR* 38,64. Близкокипящих фракций не обнаружено.

Спектр комбинационного рассеяния фракций с т. кип. 123—124°

($\Delta\nu$ в $см^{-1}$): 169 (1ш), 186 (0ш), 217 (3оч.ш), 240 (2), 287 (0ш), 344 (2р), 354 (2), 419 (0), 476 (10ш), 537 (0), 651 (0), 695 (3), 745 (1ш), 799 (1), 820 (0), 895 (2), 1029 (3), 1067 (1), 1103 (1), 1147 (0), 1202 (3), 1238 (0), 1261 (1), 1298 (2), 1350 (0), 1402 (5), 1449 (5), 2870 (9), 2901 (10), 2933 (4), 2968 (8ш).

Спектр комбинационного рассеяния этого вещества полностью идентичен со спектром $CH_3SiCl_2C_3H_7$-*n*.

Термическая теломеризация пропилена с метилдихлорсиланом. Продукт реакции, полученный, как это ранее описано нами [1], фракционировался на колонке. При этом из 369 *г* продукта выделены такие фракции:

фр. I, т. кип. 40—50°; 75 *г*; фр. II, т. кип. 50—110°; 43 *г*: фр. III, т. кип. 110—130°; 156 *г*; фр. IV, т. кип. 56—75° (30 *мм*); 15 *г*; фр. V, т. кип. 75—90° (30 *мм*); 28 *г*.

Фракция III метилировалась реактивом Гриньяра. Продукт фракционирован на колонке. При этом получены такие фракции:

фр. I, т. кип. 86—88,5°; n_D^{20} 1,3900; d_4^{20} 0,7063; 7 *г*; фр. II, т. кип. 88,5—89°; n_D^{20} 1,3925; d_4^{20} 0,7020; 83.

Литературные данные для $(CH_3)_3SiC_3H_7$-*n* [13] n_D^{20} 1,3929; d_4^{20} 0,7020.

Спектры комбинационного рассеяния фракции I и II полностью совпали между собой и отвечают строению $(CH_3)_3Si—CH_2—CH_2—CH_3$ [14].

Спектр комбинационного рассеяния фракции I ($\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$):

202 (4ш), 223 (2ш), 292 (1), 348 (3), 570 (3), 604 (10), 690 (7ш), 839 (2ш), 1028 (3), 1062 (2), 1196 (3ш), 1250 (2ш), 1407 (5), 1446 (5), 2870 (9), 2901 (10), 2933 (4), 2968 (8ш).

Линий, соответствующих $(CH_3)_3Si—CH(CH_3)_2$ [15]

не обнаружено. Так как спектр комбинационного рассеяния фракции II полностью идентичен с вышеприведенным, мы его не приводим *.

Фракция V метилирована по реакции Гриньяра. При этом получен $C_6H_{13}Si(CH_3)_3$ с т. кип. 82—83° (60 *мм*); n_D^{20} 1,4171; d_4^{20} 0,7493; найдено *MR* 53,15; вычислено *MR* 53,45. Найдено: C 68,13; 68,00; H 14,06; 13,99; Si 17,79; 17,75%. $C_9H_{22}Si$. Вычислено: C 68,20; H 14,00; Si 17,72%.

Исследование влияния условий на выходы теломеров

Опыты проводились в качающихся автоклавах, снабженных сильными электрообогревателями для быстрого нагревания до заданной температуры и водяными рубашками для резкого охлаждения. В остальном методика опытов соответствует ранее описанной [1—4, 7]. В табл. 2 сведены опыты, проведенные с целью выяснения влияния концентрации этилена на состав смеси теломеров. Давление 150±5 *атм*, температура

Таблица 2

Номер опыта	Загрузка		Состав смеси теломеров $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2)_nH$ в % на сумму всех продуктов			
	CH_3SiCl_2H в молях	C_2H_4/CH_3SiCl_2H в молях/моль	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n>3$
1	2	0,75	70	17	8	5
2	5	1,2	57	24	10	9
3	1	1,5	35	31	17	17
4	3	2,8	33	28	19	20
5	2,5	3,4	34	23	19	24
6	1	9	18	17	17	48

* ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния снимались в Институте органической химии АН СССР. Приносим глубокую благодарность за снятые спектры Л. А. Лейтес.

300±10°, автоклавы емкостью 0,5 и 2,7 *л* в зависимости от количества метилдихлорсилана. В этих опытах мы стремились достичь примерно одинаковой конверсии метилдихлорсилана, которая составила 40—60%. Время реакции равнялось 0,5—2 часа.

На фиг. 1 графически изображена зависимость состава смеси теломеров от концентрации этилена.

В табл. 3 приведены опыты, поставленные в автоклаве емкостью 350 *мл* с точной регулировкой температуры. Давление 100±5 *атм*. Загрузка метилдихлорсилана 0,5 *М*. Этилен во всех опытах брался 2 *М* на 1 *М* силана.

Таблица 3

Номер опыта	Температура в °C	Время в минутах	Конверсия CH_3SiCl_2H в %	Состав смеси теломеров в %			
				$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n>3$
1	285	120	44	36	26	15	23
2	305	50	86	41	29	15	15
3	320	10	77	45	30	11	14
4	350	5	60	49	26	13	13
5*	350	—	88	54	27	13	7

* Кратковременный подъем температуры выше 400°.

Из сопоставления опытов 1 и 2 табл. 3 с опытами 3, 4 табл. 2 и опытом при 50 *атм* видно, что изменение давления в пределах 50—150 *атм* (прочие условия примерно равны) мало влияет на состав смеси теломеров.

ВЫВОДЫ

1. Ранее найденная реакция термической теломеризации этилена с метилдихлорсиланом и другими силанами проведена на примере трифенилсилана. Изолированы трифенилэтилсилан и трифенил-н. бутилсилан.
2. В условиях реакции теломеризации пропилена с метилдихлорсиланом реакция присоединения этих реагентов осуществляется против правила Марковникова, так же как гомолитические присоединения к пропилену.
3. Изученный тип реакций термической теломеризации течет одинаково в стекле и в стали и, следовательно, не катализируется стенками автоклава или солями металлов, возникающими на стенках.
4. Изучено влияние температуры, соотношения реагентов и давления на выходы отдельных теломеров и конверсию метилдихлорсилана.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, Докл. АН СССР **112**, 271 (1957).
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, Докл. АН СССР **113**, 120 (1957).
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, Докл. АН СССР **115**, 734 (1957).
4. Ш. А. Карапетян и Л. А. Пичугин, Докл. АН СССР **114**, 549 (1957).
5. Г. Б. Овакимян, М. А. Беспрозванный и А. А. Беэр, Хим. наука и пром **2**, 13 (1957).
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, Р. Г. Петрова, Ш. А. Карапетян, Г. Б. Овакимян, А. А. Беэр и М. А. Беспрозванный, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 307.

7. А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР 109, 791 (1957).
8. S. Nozakura, S. Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan. 29, 322, 326 (1957); S. Nozakura, там же, 29, 660, 784 (1957); J. L. Spier, I. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. 79, 974 (1957); А. Д. Петров, В. А. Пономаренко; Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1206.
9. Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1335.
10. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 247.
11. Ю. П. Егоров, В. А. Шляпочников и А. Д. Петров, Аналит. химия 617 (1959).
12. F. Kipping, Lloyd. Proc. 15, 174 (1908).
13. F C. Whitmore, L. H. Sommer и сотр., J. Amer. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
14. Ю. П. Егоров, Диссертация, МГУ, 1957.
15. Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

С. С. НОВИКОВ, Т. И. ГОДОВИКОВА и В. А. ТАРТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. МЕРКУРИРОВАНИЕ РТУТНОЙ СОЛЬЮ ТРИНИТРОМЕТАНА АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА

В нашем предыдущем сообщении [1] описан синтез ртутноорганических нитросоединений ароматического и гетероциклического рядов при помощи нового меркурирующего агента — ртутной соли тринитрометана

$$ArH + Hg[C(NO_2)_3]_2 \rightarrow ArHgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3.$$

Было найдено, что образующиеся при этой реакции тринитрометилмеркурарилы могут существовать в двух таутомерных формах

$$RHgC(NO_2)_3 \rightleftarrows RHgO\text{--}\underset{\downarrow \atop O}{N}{=}C(NO_2)_2$$

и в кристаллическом состоянии представляют собой истинные металлоорганические соединения.

Далее, нам казалось интересным изучить действие ртутной соли тринитрометана на соединения алифатического ряда. Как известно [2], алифатические соединения, содержащие подвижный атом водорода, легко меркурируются при действии различных солей окиси ртути. Однако часто наряду с этим или происходит изменение функциональных групп меркурируемого соединения или идет образование полимеркурированных продуктов. Используя ртутную соль тринитрометана в качестве меркурирующего агента, мы нашли, что эта соль гладко меркурирует соединения алифатического ряда, содержащие подвижный атом водорода, с образованием веществ общей формулы $R — Hg — C(NO_2)_3$ по схеме

$$RH + Hg[C(NO_2)_3]_2 \rightarrow RHgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

Мы подробно изучили эту реакцию на примерах малонового, ацетоуксусного, нитроуксусного эфиров, ацетилацетона, ацетона и циклопентанона. Меркурирование проводят в воде или влажном эфире при комнатной температуре. Выходы соответствующих мономеркурированных соединений 55—95%. При проведении реакции в воде выходы конечных продуктов достигают количественного, тогда как в эфире не превышают 60%. Продукты меркурирования после удаления растворителя тщательно отмывают водой от не вошедшей в реакцию ртутной соли тринитрометана и свободного тринитрометана, выделяющегося во время реакции.

Ни в одном случае образования полимеркурированных соединений и изменения функциональных групп в меркурируемых веществах не наблюдалось. Полученные мономеркурированные соединения хорошо

растворяются в спирте, ацетоне, эфире, не растворяются в воде; они обладают химическими свойствами, характерными для ртутноорганических соединений, содержащих подвижный атом ртути. Так, разбавленная соляная кислота разрушает синтезированные нами ртутноорганические нитросоединения с образованием исходного меркурируемого вещества, сулемы и тринитрометана, например:

$$(NO_2)_3CHgCH_2COCH_3 + 2HCl \rightarrow (NO_2)_3CH + HgCl_2 + CH_3COCH_3$$

При действии брома гладко идет замена атома ртути на бром, причем образуются бромпроизводное алифатического соединения, бромная ртуть и бромтринитрометан

$$(NO_2)_3CHgCH_2COCH_3 + 2Br_2 \rightarrow (NO_2)_3CBr + HgBr_2 + BrCH_2COCH_3.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с малоновым эфиром

$$ROOCCH_2COOR + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow ROOC\underset{}{\overset{HgC(NO_2)_3}{\overset{|}{C}}}HCOOR + HC(NO_2)_3$$

К раствору 1 *г* (0,002 *М*) ртутной соли тринитрометана в 12 *мл* эфира прибавляют 1,15 *г* (0,007 *М*) малонового эфира и реакционную смесь оставляют стоять 12 час. при комнатной температуре. После испарения эфира выделяют кристаллы, которые промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода; т. разл. >250°; выход 0,35 *г* (35% от теорет). Найдено: С 18,84; 18,71; Н 2,49; 2,29; N 7,97; 8,01%. $C_8H_{11}N_3O_{10}Hg$. Вычислено: С 18,85; Н 2,18; N 8,24%.

Полученное вещество хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ацетоне, этилацетате; не растворяется в воде, гексане, циклогексане.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с ацетоуксусным эфиром

$$CH_3COCH_2COOR + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow CH_3CO\overset{HgC(NO_2)_3}{\overset{|}{C}}HCOOR + HC(NO_2)_3$$

Меркурирование ацетоуксусного эфира ртутной солью тринитрометана проводят так же, как и меркурирование малонового эфира. Продукт меркурирования — белое кристаллическое вещество — перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода или бензола; т. пл. 159° (с разложением); выход 62% от теорет. Найдено: С 17,73; 17,86; Н 2,02; 1,93; N 8,59; 8,59%. $C_7H_9O_9N_3Hg$. Вычислено: С 17,52; Н 1,89; N 8,76.

При проведении этой реакции в водном растворе ртутной соли тринитрометана выход того же продукта меркурирования достигает 80%. К 16 *г* (0,07 *М*) окиси ртути в 20 *мл* воды прибавляют при перемешивании 20 *г* (0,13 *М*) тринитрометана в 5 *мл* воды, при этом наблюдается повышение температуры до 30°. Содержимое колбы перемешивают полчаса при комнатной температуре, и к полученному водному раствору ртутной соли тринитрометана добавляют 26,6 *г* (0,20 *М*) ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь оставляют на 10—12 час. при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз водой до бесцветных промывных вод и сушат на воздухе; т. пл. 159°. Полученное вещество растворяется в дихлорэтане, спирте, ацетоне, не растворяется в воде, петролейном эфире.

При обработке разбавленной соляной кислотой выделяется исходный ацетоуксусный эфир, который был охарактеризован 2,4-динитрофенилгидразоном; т. пл. 96°. Литературные данные [3]: т. пл. 96°.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с ацетилацетоном

$$CH_3COCH_2COCH_3 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow CH_3CO\underset{}{\overset{HgC(NO_2)_3}{\overset{|}{C}}}HCOCH_3 + HC(NO_2)_3$$

Ацетилацетон меркурируют ртутной солью тринитрометана в таких же условиях, как и меркурируют малоновый и ацетоуксусный эфиры. Продукт меркурирования ацетилацетона перекристаллизовывают из дихлорэтана; т. пл. 158°, с разложением; выход 95% от теорет. Найдено: С 15,98; 16,23; Н 1,62; 1,55; N 8,94; 8,92%. $C_6H_7O_8N_3Hg$. Вычислено: С 16,02; Н 1,57; N 9,34%.

При действии разбавленной соляной кислоты на продукт меркурирования выделяют ацетилацетон, сулему и тринитрометан. Ацетилацетон охарактеризован 2,4-динитрофенилгидразоном, который плавится при 209°. Литературные данные [4]: т. пл. 209°.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с ацетоном

$$CH_3COCH_3 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow CH_3COCH_2HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

В отличие от меркурирования малонового, ацетоуксусного эфиров и ацетилацетона взаимодействие ртутной соли тринитрометана с ацетоном требует для своего завершения 70 час., если проводить реакцию в эфире, и 50 час., если использовать в качестве растворителя воду. Тринитрометилмеркурацетон перекристаллизовывают из дихлорэтана; т. пл. 153°; выход количественный. При действии разбавленной соляной кислоты на тринитрометилмеркурацетон получают ацетон, сулему и тринитрометан. Ацетон охарактеризован 2,4-динитрофенилгидразоном, который имел т. пл. 126°. Литературные данные [4]: т. пл. 126°. Взаимодействие тринитрометилмеркурацетона с бромом приводит к бромацетону, бромтринитрометану и бромной ртути.

К раствору 4 *г* тринитрометилмеркурацетона в хлороформе прибавляют хлороформенный раствор брома до появления неисчезающей окраски брома. Выделяющуюся при этом бромную ртуть отфильтровывают, промывают хлороформом и взвешивают; выход 3,4 *г*, 94,5% от теорет. Из хлороформенного раствора при перегонке на колонке были выделены бромацетон; т. кип. 40—42° (13 *мм*); 1,2 *г*; выход 85,5% от теорет., и бромтринитрометан, т. кип. 58° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4899; выход 2 *г*; 87% от теорет. Литературные данные для бромацетона [5]: т. кип 40—42° (13 *мм*); для бромтринитрометана [6]: т. кип. 63° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4900.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с циклопентаноном

$$C_5H_8{=}O + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow (C_5H_7{=}O)\text{—}HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

Меркурирование циклопентанона ртутной солью тринитрометана проводят в воде в течение 5 дней. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из дихлорэтана; т. пл. 140° (с разложением); выход количественный. Найдено: С 16,70; 16,57, Н 1,77; 1,73; N 9,55; 9,62%. $C_6H_7O_7N_3Hg$. Вычислено: С 16,61; Н 1,63; N 9,69%.

При действии разбавленной соляной кислоты на продукт меркурирования циклопентанона выделяют циклопентанон, сулему и тринитрометан; 2,4-динитрофенилгидразон циклопентанона имел т. пл. 146°. Литературные данные [4]: т. пл. 146°.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с нитроуксусным эфиром

$$NO_2CH_2COOR + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow NO_2\underset{}{\overset{HgC(NO_2)_3}{\overset{|}{C}}}HCOOR + HC(NO_2)_3.$$

Меркурирование ртутной солью тринитрометана нитроуксусного эфира (берутся эквимолекулярные соотношения реагентов) в воде заканчивается за 15 мин. и проходит с количественным выходом; т. пл. 134—135°. Найдено: С 12,38; 12,33; Н 1,22; 1,38; N 11,27; 11,19%. $C_5H_6O_{10}N_4Hg$. Вычислено: С 12,44; Н 1,25; N 11,60%.

ВЫВОДЫ

1. Ртутная соль тринитрометана легко меркурирует соединения алифатического ряда, содержащие подвижный атом водорода с сохранением функциональных групп в меркурируемых веществах. Образования полимеркурированных продуктов не наблюдается.

2. Меркурирование ртутной солью тринитрометана изученных алифатических соединений проходит на холоду в водной среде с хорошим выходом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академия наук СССР

Поступило
19.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, Т. И. Годовикова и В. А. Тартовский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 505.
2. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М., 1945.
3. H. H. Strain, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 758 (1935).
4. В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан и Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, ИЛ, М., 1948, стр. 155.
5. Сб. «Синтезы органических препаратов», ИЛ, М., 2, 1949, стр. 103.
6. A. Macbeth, D. Pratt, J. Chem. Soc. **1921**, 119, 354

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

С. С. НОВИКОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ТРИФЕНИЛФОСФИНА

СООБЩЕНИЕ 1. РЕАКЦИЯ КАРБОМЕТОКСИМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФИНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ НИТРОАЛЬДЕГИДАМИ

В 1919—1920 гг. Штаудингер и Мейер [1] описали получение фенилимина дифенилкетена из дифенилметилентрифенилфосфина и фенилизоцианата при нагревании смеси их в бензоле. Они предположили, что реакция может быть выражена схемой

$$(C_6H_5)_3P=C(C_6H_5)_2 + C_6H_5NCO \rightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_3P—C(C_6H_5)_2 \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad\;\; O—C=NC_6H_5\end{array} \longrightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C=C=NC_6H_5 + (C_6H_5)_3PO$$

Немного позже Люшер [2] осуществил реакцию дифенилметилентрифенилфосфина с дифенилкетеном и получил при этом тетрафенилаллен

$$(C_6H_5)_3P=C(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2C=C=O \xrightarrow[C_6H_6]{140°, 2\ час} (C_6H_5)_2C=C=C(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3PO$$

Начиная с 1953 г., в печати появилась серия работ Виттига [3,4], в которых имилы фосфора используются в качестве реагентов для введения двойной связи в различные органические соединения

$$(C_6H_5)_3P + XCH_2R \rightarrow (C_6H_5)_3P \cdot XCH_2R \xrightarrow{-HX} (C_6H_5)_3P=CHR$$
$$X=Cl, Br$$

$$(C_6H_5)_3P=CHR + R'COR'' \longrightarrow \begin{array}{l}R' \\ R''\end{array}\!\!>C=CHR + (C_6H_5)_3PO$$

На примере взаимодействия трифенилфосфинметилена с бензофеноном Виттиг и Шоллькопф [4] предполагают следующий механизм для этой своеобразной реакции: вначале образуется бетаин

$$(C_6H_5)_3P=CH_2 + (C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_2\overset{O^-}{\overset{|}{C}}(C_6H_5)_2$$

который, вследствие стремления фосфора к образованию децета, превращается в промежуточное вещество с четырехчленным циклом

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_3\overset{+}{P}—CH_2 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ ^{-}:\ddot{O}—C(C_6H_5)_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_3P—CH_2 \\ \qquad\quad\;\uparrow \qquad | \\ \qquad\;\; :\ddot{O}—C(C_6H_5)_2\end{array}$$

Последнее распадается на окись трифенилфосфония и дифенилэтилен

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_3P\,¦—CH_2 \\ \qquad\quad\;\uparrow\; ¦\text{- - -}¦ \\ \qquad\;\; :\ddot{O}—¦C(C_6H_5)_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_3\overset{+}{P} \\ \qquad\quad\;\; | \\ \quad\; ^{-}:\ddot{O}\end{array} + \begin{array}{l}CH_2 \\ \| \\ C(C_6H_5)_2\end{array}$$

Образование бетаинов в этой реакции было подтверждено получением кристаллической соли при действии на бетаин (возникающий при реакции трифенилфосфинметилена с бензальдегидом) HBr и обратным превращением этой соли в исходный бетаин при обработке ее RLi

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_2\underset{}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}HC_6H_5 \underset{RLi}{\overset{HBr}{\rightleftarrows}} [(C_6H_5)_3\,PCH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HC_6H_5]^+Br^-$$

Эта реакция замечательна тем, что соответствующие непредельные соединения можно получать из многих альдегидов и кетонов, причем другие функциональные группы не затрагиваются. Нас эта реакция заинтересовала с точки зрения выяснения возможности получения таким путем непредельных нитросоединений.

Во всех предыдущих работах в этом отношении описан только один пример: получение 1-(*p*-нитрофенил)-1-фенилэтилена из *p*-нитробензофенона и трифенилфосфинметилена [4]

$$NO_2-C_6H_4-CO-C_6H_5 + (C_6H_5)_3P{=}CH_2 \longrightarrow NO_2-C_6H_4-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-C_6H_5$$

В нашем сообщениии описывается взаимодействие некоторых ароматических нитроальдегидов с карбометоксиметилентрифенилфосфином $(C_6H_5)_3P{=}{=}CHCOOCH_3$ (I). Мы осуществили реакцию карбометоксиметилентрифенилфосфина с *o*-нитробензальдегидом, *m*-нитробензальдегидом, *p*-нитробензальдегидом, *o*-нитрокоричным альдегидом и 2,4,6-тринитробензальдегидом

$$o\text{-}NO_2C_6H_4-CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3 \longrightarrow o\text{-}NO_2C_6H_4-CH{=}CHCOOCH_3 \quad (II)$$

$$m\text{-}O_2NC_6H_4-CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3 \longrightarrow m\text{-}O_2NC_6H_4-CH{=}CHCOOCH_3 \quad (III)$$

$$O_2N-C_6H_4-CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3 \longrightarrow O_2N-C_6H_4-CH{=}CHCOOCH_3 \quad (IV)$$

$$o\text{-}NO_2C_6H_4-CH{=}CHCHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3 \longrightarrow o\text{-}NO_2C_6H_4-CH{=}CHCH{=}CHCOOCH_3 \quad (V)$$

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3 \longrightarrow O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-CH{=}CHCOOCH_3 \quad (VI)$$

Реакция осуществлялась совместным кипячением компонентов в бензоле в течение нескольких часов под азотом. Во всех случаях выделены метиловые эфиры соответствующих α, β-непредельных кислот. Для определения конфигурации образующихся нитрокоричных кислот синтезированный метиловый эфир *о*-нитрокоричной кислоты омылялся в очень мягких условиях водно-метанольным раствором едкого натра

$$o\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}CH{=}CHCOOCH_3 \xrightarrow[2.\,HCl]{1.\,NaOH,\,H_2O} o\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}CH{=}CHCOOH$$

Из реакционной смеси была выделена только транс-*о*-нитрокоричная кислота, т. е. в этом случае, как впрочем и во всех методах по получению коричных кислот из соответствующих бензальдегидов, реакция идет стереоспецифично с образованием транс-конфигурации. Предположение о возможности изменения конфигурации во время омыления было исключено превращением кислоты в исходный метиловый эфир

$$o\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}CH{=}CHCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow o\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}CH{=}CHCOOCH_3$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбометоксиметилентрифенилфосфин (I) получался по методу, описанному Ислером с сотрудниками [5]. Реакция его с альдегидами проводилась в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой с глицериновым затвором и трубкой для ввода газа (N_2).

Получение метилового эфира *о*-нитрокоричной кислоты (II). Смесь 7,5 *г* *о*-нитробензальдегида, 22,5 *г* (I) и 250 *мл* сухого бензола кипятят при перемешивании 4 часа в токе азота. Бензол отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром. После отгонки эфира получают 16 *г* смеси продукта реакции, (I) и $(C_6H_5)_3PO$ [основная часть $(C_6H_5)_3PO$ остается в остатке при экстракции эфиром, так как она плохо растворима в эфире], которую кристаллизуют из водного спирта, получают 7,6 *г* метилового эфира *о*-нитрокоричной кислоты; т. пл. 70—72°. Литературные данные [6]: т. пл. 72—73°.

Омыление метилового эфира (II). К раствору 2 *г* едкого натра в 2 *мл* воды и 50 *мл* метанола прибавляют при охлаждении водой 4,3 *г* эфира (II). Смесь оставляют при комнатной температуре на 5 суток. Отфильтровывают осадок 2,2 *г* (Na-соль), а через раствор пропускают избыток CO_2, фильтруют (осадок А), фильтрат упаривают, получают осадок (Б). Na-соль, осадки А и Б (не растворяется 0,3 *г*) растворяют в воде и прибавляют избыток 5%-ной серной кислоты; осадки промывают водой и сушат на воздухе, получают 3,4 *г* *о*-нитрокоричной кислоты с т. пл. 240°, т. е. транс-*о*-нитрокоричной кислоты. Литературные данные [7]: т. пл. 240°.

Взаимодействие транс-*о*-нитрокоричной кислоты с диазометаном. К суспензии 2,6 *г* кислоты в 120 *мл* абсолютного ацетона при охлаждении ледяной водой постепенно прибавляют раствор диазометана в 40 *мл* эфира (из 3 *г* нитрозометилмочевины и 10 *мл* 40%-ного водного раствора едкого кали); смесь становится гомогенной. Растворители отгоняют, получают 2,9 *г* метилового эфира *о*-нитрокоричной кислоты с т. пл. 71—72°, который не дает депрессии температуры плавления при смешанной пробе с исходным метиловым эфиром (II).

Получение метилового эфира *m*-нитрокоричной кислоты (III). Смесь 4,5 *г* *m*-нитробензальдегида, 10 *г* (I) и 50 *мл* сухого бензола кипятят при перемешивании 10 час. в токе азота. При охлаждении из раствора выделяются крупные желтоватые прозрачные кристаллы метилового эфира (III) (вес 0,55 *г*); т. пл. 122—124°. Бензол отгоняют, остаток подвергают непрерывной горячей экстракции эфиром в течение 8 час. Из экстракта выпадает 8,2 *г* кристаллов, а после отгонки эфира получают еще 4,8 *г* кристаллов, которые объединяют и кристаллизуют из спирта; получают 4,25 *г* метилового эфира (III); т. пл. 123—124°; всего получают 4,8 *г* (III). Литературные данные [8]: т. пл. 123—124°.

Получение метилового эфира *p*-нитрокоричной кислоты (IV). Перемешивают при кипячении смесь 4,6 *г* *p*-нитробензальдегида, 10 *г* (I) и 50 *мл* сухого бензола 6 час. в токе азота. Смесь оставляют на ночь, фильтруют, получают 4,3 *г* метилового эфира (IV); т. пл. 161—162° (из спирта). Бензольный раствор упаривают, остаток кристаллизуют из спирта, получают еще 1,2 *г* метилового эфира (IV); т. пл. 160—161°; всего получают 5,5 *г* метилового эфира (IV). Литературные данные [8]: т. пл. 160°.

Получение метилового эфира 5-(*o*-нитрофенил)-бутадиен-1,3-карбоновой-кислоты (V). Смесь 5,4 *г* *o*-нитрокоричного альдегида, 10 *г* (I) и 50 *мл* сухого бензола кипятят при перемешивании 6 час. в токе азота. После охлаждения получают 2,5 *г* метилового эфира (V) с т. пл. 108—110°. Бензольный раствор упаривают, остаток (А) экстрагируют эфиром; из эфира получают 4,7 *г* кристаллов, которые перекристаллизовывают из спирта. Получают 1,8 *г* метилового эфира (V) (т. пл. 108—110°); часть А, не растворившуюся в эфире, подвергают непрерывной горячей экстракции эфиром в течение 6 час., причем из экстракта выпадает 3,3 *г* $(C_6H_5)_3PO$, а из эфира получают 2 *г* кристаллов, которые перекристаллизовывают из спирта, получают 0,7 *г* метилового эфира (V) (т. пл. 109—110°); всего получают 5 *г* метилового эфира (V) с т. пл. 110—111° (из абсолютного спирта). Найдено: С 61,70; 61,58; Н 4,80; 4,85; N 6,08; 6,13%. $C_{12}H_{11}NO_4$. Вычислено: С 61,79; Н 4,72; N 6,01%.

Получение метилового эфира 2, 4, 6-тринитрокоричной кислоты (VI). Реакционную массу, полученную после кипячения смеси 7,5 *г* 2, 4, 6-тринитробензальдегида и 10 *г* (I) в 100 *мл* сухого бензола в течение 10 час. в токе азота, упаривают досуха. Остаток экстрагируют эфиром, из эфира получают 5,7 *г* кристаллов, нерастворившуюся часть от первой экстракции подвергают непрерывной горячей экстракции эфиром в течение 4—6 час.; из эфира получают 9,8 *г* кристаллов. Обе порции кристаллов (5,7 *г* и 9,8 *г*) перекристаллизовывают из спирта, получают 3,1 *г* и 3,4 *г* метилового эфира (VI), соответственно т. е. всего получают 6,5 *г* метилового эфира (VI); т. пл. 82—84° (из абсолютного спирта). Найдено: С 40,69; 40,78; Н 2,51; 2,46; N 13,99; 13,74%. $C_{10}H_7N_3O_8$. Вычислено С 40,40; Н 2,36; N 14,14%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3$ с нитроальдегидами и получены метиловые эфиры *o*-, *m*- и *p*-нитрокоричных кислот, 2, 4, 6-тринитрокоричной кислоты и 5-(*o*-нитрофенил)-бутадиен-1,3-карбоновой-1-кислоты.

2. На примере метилового эфира *o*-нитрокоричной кислоты показано, что реакция протекает стереоспецифично с образованием транс-конфигурации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, J. Meyer, Helv. chim. acta **2**, 639 (1919); Ber. **53**, 73 (1920).
2. G. Lüscher, Dissertat. Eidigen. Techn. Hochschule, Zürich, 1922; J. Meyer, Ber. **89**, 842 (1956).
3. G. Wittig, G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 (1953); G. Wittig, W. Haag, Ber. **88**, 1654 (1955).
4. G. Wittig, U. Schöllkopf, Ber. **87**, 1318 (1954).
5. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeiler, Helv. chim. acta **40**, 1242 (1957).
6. F. Beilstein, A. Kuhlberg, Liebigs Ann. Chem. **163**, 132 (1872).
7. R. Stoermer, P. Heymann, Ber. **45**, 3099 (1912).
8. J. J. Sudborough, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc. **73**, 85 (1898).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

И. Л. КНУНЯНЦ и Ю. А. ЧЕБУРКОВ

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ β-ЛАКТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 1. β, β-ДИТРИФТОРМЕТИЛ-β-ПРОПИОЛАКТОН И ЕГО СВОЙСТВА

β-Лактоны, содержащие напряженный четырехчленный цикл, являются нестойкими, чрезвычайно реакционноспособными соединениями. Свойства β-лактонов определяются их реакциями с раскрытием цикла, протекающими по двум направлениям: с разрывом связи между кислородом и углеродом (направление 1) или между кислородом и карбонильной группой (направление 2).

$$\begin{array}{c} \diagdown\!\diagup \quad \diagdown\!\diagup \\ C - C \\ 1 \leftarrow | \qquad | \\ O - C{=}O \\ \downarrow 2 \end{array}$$

Направление расщепления связей в значительной мере зависит от природы лактона, характера действующего реагента, а также условий, в которых протекает реакция. В связи с этим интересно было изучить химические свойства неизвестных до сих пор фторсодержащих β-лактонов.

Изучение свойств β,β-дитрифторметил-β-пропиолактона является предметом настоящего исследования.

Одним из наиболее распространенных способов получения β-лактонов является конденсация кетена с карбонильными соединениями [1]. Оказалось, что перфторацетон реагирует с кетеном гораздо легче, чем ацетон, при сильном охлаждении без катализатора с количественным выходом, давая β, β-дитрифторметил-β-пропиолактон (I).

$$(CF_3)_2C{=}O + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow \begin{array}{c} (CF_3)_2C - CH_2 \\ |\qquad | \\ O - CO \end{array} \quad (I)$$

Совершенно неожиданно лактон (I) был получен также при дегидратации α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты пятиокисью фосфора

$$(CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}COOH + P_2O_5 \longrightarrow (I) + 2HPO_3$$

Еще легче, уже при простой перегонке, происходит замыкание в лактон бромангидрида α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты

$$(CF_3)_2C(OH)-CH_2-C(=O)Br \xrightarrow{t^\circ} (I) + HBr$$

Этот необычный случай не известного до сих пор легкого замыкания β-оксикислоты или ее бромангидрида в лактон * можно объяснить индукционным влиянием двух трифторметильных групп, сообщающих известную подвижность атому водорода гидроксильной группы (сложные эфиры и амиды α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты растворимы в разбавленных щелочах). Аналогичное, известное в литературе легкое замыкание β-тиоизовалерьяновой кислоты в β, β-диметил-β-пропиотиолактон также, вероятно, происходит вследствие большей подвижности атома водорода в меркаптогруппе по сравнению с водородом в оксигруппе [2]

$$(CH_3)_2C(SH)-CH_2-COOH \rightarrow (CH_3)_2\underset{S-CO}{C-CH_2}$$

Образованию лактона способствует также то, что трифторметильные группы сильно упрочняют связь третичного углерода с кислородом, что полностью исключает конкурирующую реакцию дегидратации в α, β-непредельное соединение, которая имеет преимущественное значение в случае нефторированных β-оксикислот [3].

Пирогенетически лактон (I) расщепляется на двуось углерода и α, α-дигидроперфторизобутилен (II) лишь при температуре 340—350°

$$(CF_3)_2\underset{O-CO}{C-CH_2} \rightarrow \underset{(II)}{(CF_3)_2C=CH_2} + CO_2,$$

в то время как β-изовалеролактон распадается при нагревании уже при 60° [9]. Такой же распад β-изовалеролактон претерпевает при растворении в воде уже при комнатной температуре, очевидно, вследствие того, что метильные группы в известной степени экранируют третичный атом углерода и делают стабилизацию образовавшегося в полярном растворителе иона путем выброса углекислоты более вероятной, чем путем присоединения элементов воды

$$(CH_3)_2\overset{+}{C}-CH_2-CO-\overset{-}{O} \longrightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + CO_2$$

В отличие от β-изовалеролактона β, β-дитрифторметил-β-пропиолактон реагирует с водой только при длительном нагревании, давая α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновую кислоту (III). Та же кислота получается при размыкании лактона щелочью, а также концентрированными серной и соляной кислотами

$$(CF_3)_2\underset{O-CO}{C-CH_2} \xrightarrow[(NaOH, H_2SO_4, HCl)]{H_2O} \underset{(III)}{(CF_3)_2C(OH)-CH_2-COOH}$$

* Имеющиеся в литературе данные о циклизации β-окси-α, α-дикарбоновых кислот в лактоны были опровергнуты в дальнейшем работами Дэвидсона и Бернхарда [4] и Харда и Хайяо [5]. Предположение о промежуточном образовании β-лактона из β-третичнобутил-β-оксигидрокоричной кислоты [6] также кажется маловероятным в свете новых представлений о механизме спонтанного разложения солей β-галоидокислот [7,8].

При действии безводной бромистоводородной кислоты лактон (I) дает бромангидрид α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (IV)

$$(CF_3)_2\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2},\ O-CO + HBr \longrightarrow (CF_3)_2C(OH)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Br$$

Со спиртом лактон (I) без катализатора, а также в присутствии кислот и щелочей дает только один продукт — этиловый эфир α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (V)

$$(CF_3)_2\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2},\ O-CO \xrightarrow[(C_2H_5ONa,\,H_2SO_4)]{C_2H_5OH} (CF_3)_2C(OH)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$$

С аммиаком, первичными и вторичными аминами даже в условиях, наиболее благоприятствующих получению аминокислот, реализуются только соответствующие оксиамиды (VI ÷ X)

$$(CF_3)_2\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2},\ O-CO + NH\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix} \longrightarrow (CF_3)_2C(OH)-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$

(VI) R_1,R_2—H; (VIII) R_1—H; R_2—C_2H_5; (X) R_1,R_2—$(CH_2)_5$—

(VII) R_1,R_2—CH_3; (IX) R_1—H; R_2—C_6H_5;

Таким образом, отличительной особенностью β, β-дитрифторметил-β-пропиолактона является большая прочность связи кислорода с третичным углеродом, что обуславливает его исключительную устойчивость и направленность всех реакций размыкания в сторону образования производных α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты.

Третичные амины, а также металлический натрий или следы щелочи вызывают полимеризацию лактона до полутвердого или твердого прозрачного полимера, размягчающегося при 30—40° и представляющего собой полиэфир α-гидроперфтордиметилакриловой кислоты низкого молекулярного веса. Гидролиз полиэфира щелочью приводит к кислоте (III), а обработка безводной серной кислотой и пиролиз — к α-гидроперфтордиметилакриловой кислоте (XI). Кислота (XI) получается с хорошим выходом при изомеризации лактона под действием безводной серной кислоты или эфирата трехфтористого бора

$$(CF_3)_2\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2},\ O-CO \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{или}\ BF_3\cdot(C_2H_5)_2O} (CF_3)_2C{=}CH-COOH$$

(XI)

При дегидратации α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кис-

лоты моногидратом серной кислоты также получена α-гидроперфтордиметилакриловая кислота. Этот факт явился неожиданностью в связи с тем, что этиловый эфир этой оксикислоты не удалось дегидратировать даже в очень жестких условиях [10]. Сопоставление этих данных с фактом легкого образования лактона (I) из α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты при действии пятиокиси фосфора позволяет сделать предположение о том, что первым актом реакции при действии безводной серной кислоты является образование β-лактона, который не

$$(CF_3)_2C(OH)-CH_2-COOH \rightarrow \left[(CF_3)_2C-CH_2 \atop \quad | \qquad | \atop \quad O-CO \right] \rightarrow (CF_3)_2C{=}CH-COOH$$

удается выделить вследствие его изомеризации в этих условиях в α-гидроперфтордиметилакриловую кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный перфторацетон. Гидрат перфторацетона представляет собой очень гигроскопичные белые кристаллы, плавящиеся ~40°. Получающийся же при окислении перфторизобутилена по методу Морзе [11] «гидрат» являлся бесцветной жидкостью и содержал помимо перфторацетона и воды еще этиловый эфир и бистрифторметилгликолевую кислоту [12]. Количество эфира можно определить после связывания воды пятиокисью фосфора и отгонки газов. Бистрифторметилгликолевая кислота титровалась бромфеноловым синим, а количество перфторацетона рассчитывалось по разности титрования фенолфталеином и бромфеноловым синим. В 100 *мл* «гидрата» содержалось в различных опытах от 67 до 83 *г* перфторацетона.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещалось 300 *мл* концентрированной H_2SO_4 и при охлаждении льдом приливалось 100 *мл* «гидрата перфторацетона», т. кип. 90—126°, содержащего на основании данных титрования 67,5 *г* перфторацетона. По окончании бурной реакции раствор медленно нагревался до прекращения выделения газа, которое наступало при температуре жидкости 110—120°. Выделяющийся газ очищался серной кислотой, безводным фтористым калием, высушивался над пятиокисью фосфора и конденсировался в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Получено 65,6 *г* (98%) безводного перфторацетона, который немедленно использовался в следующем опыте.

β, β-Дитрифторметил-β-пропиолактон (I)

Получение из перфторацетона и кетена. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и двумя газоподводящими трубками, доходящими до дна колбы, помещалось 50 *мл* абсолютного серного эфира и при —78° в течение 2 час. в раствор конденсировалось одновременно 123 *г* (0,74 *М*) перфторацетона и 40 *г* (1*М*) кетена. Затем колба медленно нагревалась до комнатной температуры, после чего в раствор было добавлено 10 *г* пятиокиси фосфора. На другой день раствор сливался с осадка и разгонялся на колонке с длиной насадки 400 *мм*. Получено 129,6 *г* (96%) лактона (I) с т. кип. 94,5—95° (775 *мм*); n_D^{20}1,3240; d_4^{20}1,6561; найдено *MR* 26,75; вычислено *MR* 26,04; λ_{max}: 5,29μ; 5,13μ. Найдено: C 28,65; H 1,25; F 52,02%. $C_5H_2F_6O_2$. Вычислено: C 28,8; H 0,94; F 54,8%.

Получение из α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты. 15,69 *г* (0,0678 *М*) оксикислоты (III) и 15 *г* (0,118 *М*) пятиокиси фосфора нагревались на металлической бане до 150°; при этом медленно отгонялась бесцветная жидкость с т. кип. 95—106°. При повторной перегонке на колонке выделено 10,5 *г* (73%) лактона (I) с т. кип. 94,8—95° (745,6 *мм*); n_D^{20} 1,3240.

α, α-Дигидроперфторизобутилен (II)

Пиролиз лактона (I) проводился в приборе, представляющем собой уменьшенную копию кетеновой лампы [13]. 11,72 *г* лактона (I) пиролизовались на спирали из нихрома при температуре 340—352°. Температура измерялась термопарой, горячий спай которой был припаян к середине спирали. Газы, пройдя промывалку с водой и колонку с хлористым кальцием, конденсировались в двух ловушках, охлаждаемых смесью твердой углекислоты с ацетоном. Несконденсировавшийся газ собирался в газометр. Получено 1,1 *л* двуокиси углерода и 5,9 *г* (68%) (II), считая на вступивший в реакцию лактон; т. кип. 13,0—13,1°. Найдено: С 29,35; Н 1,25; F 68,94%; *М* 162. $C_4F_6H_2$. Вычислено: С 29,30; Н 1,22; F 69,5%; *М* 164. Литературные данные [14]: т. кип. 11—13°.

Перегонка остатка в кубе дала 0,8 *г* лактона (I) с т. кип. 94—100° и 1,6 *г* (15%) кислоты с т. кип. 152—158°, идентичной (XI).

α, α-Дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновая кислота (III)

В стеклянной ампуле нагревалось в течение 6 час. при 100° 1,87 *г* (0,009 *М*) лактона (I) и 0,3 *г* (0,016 *М*) воды. После высушивания получено 2,02 *г* (99%) оксикислоты (III) с т. пл. 89—89,5° (из четыреххлористого углерода); λ_{max}5,81μ. Найдено: С 26,35; Н 1,73; F 50,31%. $C_5H_4F_6O_3$. Вычислено: С 26,55; Н 1,77; F 50,50%.

1,31 *г* лактона (I) смешивалось с 12 *мл* концентрированной H_2SO_4. После окончания экзотермической реакции из раствора было отогнано 1,36 *г* (96%) кристаллов с т. пл. 87—88° (из CCl_4), идентичных (III). При применении вместо серной концентрированной соляной кислоты требуется непродолжительное нагревание при 100°.

К 10,16 *г* (0,049 *М*) лактона (I) приливалось по каплям 35 *мл* 2*N* NaOH. После окончания экзотермической реакции прозрачный раствор сливался с образовавшегося полимера, подкислялся и экстракцией эфиром выделено 9,34 *г* (85%) оксикислоты (III) с т. пл. 83—85°. Полимер после промывания водой и высушивания весил 1,34 *г*, выход 13%.

5,37 *г* эфира (V) и 5 *мл* безводной серной кислоты кипятились 1 час, после чего из реакционной смеси было отогнано 4,58 *г* (96%) (III) с т. пл. 87—88° (из четыреххлористого углерода).

Бромангидрид α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (IV)

В кварцевой ампуле нагревалось в течение 8 час. при 100° 10,58 *г* (0,051 *М*) лактона (I) и 5,25 *г* (0,65 *М*) безводного бромистого водорода. Остаток после испарения избытка HBr подвергался дробной разгонке. Получено 6 *г* (41%) чистого (IV) с т. кип. 43,5—43,8° (21 *мм*); d_4^{20}1,860; n_D^{20} 1,3775; найдено *MR* 35,79; $C_5H_3F_6O_2Br$. Вычислено *MR* 35,43. Найдено: С 20,64; Н 1,00; F 37,59%. $C_5H_3F_6O_2Br$. Вычислено: С 20,8; Н 1,04; F 39,4%.

0,3 *г* (IV), будучи оставленными на воздухе, количественно превращаются в оксикислоту (III); т. пл. 87—88,5° (из CCl_4). Во время медленной перегонки на колонке при атмосферном давлении (IV) разлагается с выделением бромистого водорода и дает лактон (I) с

т. кип. 92—95°; n_D^{20} 1,3233. 0,45 *г* (0,0015 *М*) (IV) смешивалось при —78° с 0,5 *г* (0,0028 *М*) пиперидина. После окончания бурной реакции избыток пиперидина отмывался разбавленной соляной кислотой и высушивался. Получено 0,32 *г* кристаллов (выход 70%) с т. пл. 60—61,5° (из гептана), идентичных (X).

Этиловый эфир α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (V)

Смесь 10,7 *г* (0,051 *М*) лактона (I) и 15 *мл* абсолютного спирта кипятилась 6 час., затем выливалась в воду, экстрагировалась эфиром. Получено 10,000 *г* (77%) эфира (V) с т. кип. 157—158° (756 *мм*); n_D^{20} 1,3432, идентичного описанному в [10].

Аналогичные опыты с использованием в качестве катализаторов концентрированной серной кислоты или этилата натрия дают эфир (V) с выходами, соответственно 77 и 74% от теорет. При этерификации 10,0 *г* оксикислоты (III) 40 *мл* абсолютного этанола в присутствии 1 *мл* концентрированной серной кислоты получено 6,35 *г* (61%) эфира (V) с т. кип. 154—156° (746,3 *мм*); n_D^{20}1,3432. Ни в одном опыте не было выделено этоксикислоты.

Амид α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (VI)

0,56 *г* эфира (V) и 4,5 *мл* концентрированного NH_4OH встряхивались до тех пор, пока весь эфир не растворился. После испарения аммиака и высушивания получено 0,31 *г* (63%) амида (VI) с т. пл. 83,5—84,5° (из абсолютного бензола). Найдено: C 27,25; H 2,44; F 51,55, N 6,23%. $C_5H_5F_6O_2N$. Вычислено: C 26,65; H 2,46; F 50,06; N 6,23%.

0,99 *г* лактона (I) смешивались с 10 мл концентрированного NH_4OH. После окончания экзотермической реакции получено 1,05 *г* (98%) кристаллов с т. пл. 84—84,5° (из бензола), идентичных (VI).

Диметиламид α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (VII)

В охлажденный до 0° раствор 8,9 *г* (0,042 *М*) лактона (I) в 15 *мл* ацетонитрила в течение 1 часа пропускалось 6,1 *г* (0,13 *М*) сухого диметиламина. После испарения избытка диметиламина и ацетонитрила получено 8,59 *г* амида (VII) с т. пл. 63—63,5° (из гептана). Найдено: C 33,26; H 3,67; F 44,44; N 5,70%. $C_7H_8F_6O_2N$. Вычислено: C 33,3; H 3,18; F 45,3; N 5,56%.

Водный диметиламин и лактон (I) дают (VII) с количественным выходом. Все полученные (VII÷X) амиды растворимы в 10%-ном KOH и нерастворимы в разбавленных кислотах.

Этиламид α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (VIII)

При реакции этиламина с лактоном (I) при —78° получен амид (VIII) с выходом 84%; т. пл. 47—47,5° (из CCl_4). Найдено: C 32,93; H 3,58; F 44,44; N 5,77%. $C_7H_8F_6O_2N$. Вычислено: C 33,3; H 3,18; F 45.3; N 5,56%.

Анилид α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты (IX)

Из 1,02 *г* (0,005 *М*) лактона (I) и 0,5 *г* (0,0052 *М*) анилина получено 1,31 *г* (89%) амида (IX) с т. пл. 100—100,5° (из CCl_4). Найдено: C 43,75; H 2,89; F 36,03; N 5,14%. $C_{11}H_8F_6O_2N$. Вычислено: C 44,0; H 2,66; F 38,0; N 4,67%.

Пиперидид α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты

Получен из лактона (I) и пиперидина с выходом 92%; т. пл. 62—62,5° (из CCl_4). Найдено: С 40,97; Н 4,40; F 39,72; N 4,78%. $C_{10}H_{13}F_6O_2N$. Вычислено: С 41,0; Н 4,44; F 38,95; N 4,78%.

α-Гидроперфтордиметилакриловая кислота

Из β,β-дитрифторметил-β-пропиолактона. Смешивалось 3,12 *г* лактона (I) и 2 *мл* безводной серной кислоты. После окончания экзотермической реакции из раствора отгонялось 2,92 *г* (94%) бесцветной жидкости с т. кип. 157—163°, повторная перегонка которой дала чистое вещество (XI) с т. кип. 158—158,5° (762,1 *мм*); т. пл. 28,5—29,5°; эквивалент нейтрализации 205; вычислен 208; λ_{max} 5,71 μ. Найдено: С 28,85; Н 0,94; F 52,89%; $C_5H_2F_6O_2$. Вычислено: С 28,8; Н 0,96; F 54,9%. Кислота представляет собой белые иглы, расплывающиеся на воздухе; с водой образует 58%-ный раствор. При применении вместо серной кислоты эфирата трехфтористого бора требуется кипячение в течение нескольких часов, выход кислоты (XI) при этом составляет 82% от теорет.

Из α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты. 1,65 *г* оксикислоты (III) и 2 *мл* безводной серной кислоты нагревались 15 мин. при 100°, после чего из смеси было отогнано 1,39 *г* (91%) кристаллов с т. пл. 28—29,5° (из гептана), идентичных (XI).

Полимеризация β, β-дитрифторметил-β-пропиолактона

Прибавление 0,01 *г* металлического Na или следов триэтиламина к 13,32 *г* лактона (I) и последующее выдерживание смеси при 20° в течение четырех суток приводит к образованию бесцветного, густого полимера, размягчающегося при 30—40°. Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом 1310. Полимер (1,32 *г*) и безводная серная кислота (2 *мл*) нагревались 10 мин. до полного растворения, после чего из смеси было отогнано 1,14 *г* кислоты (XI) с т. кип. 157—159° (742 *мм*) и т. пл. 26—29°. 1,31 *г* полимера растворялись в 10 *мл* 10%-ного КОН. После подкисления экстракцией эфиром выделено 0,96 *г* (73%) оксикислоты (III) с т. пл. 87—89° (из CCl_4). 8,2 *г* полимера обрабатывались в эфирном растворе разбавленной соляной кислотой. После высушивания и отгонки растворителя остаток пиролизовался при 160—180°, дав 5,84 *г* кислоты (XI).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена реакция перфторацетона с кетеном, приводящая к получению β, β-дитрифторметил-β-пропиолактона.
2. Показано замыкание β-оксикислоты, а именно α, α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты или ее бромангидрида в β-лактон.
3. Реакции размыкания четырехчленного цикла β, β-дитрифторметил-β-пропиолактона протекают в отличие от β-изовалеролактона исключительно по одному направлению и приводят к образованию производных α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалерьяновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Заугг, Органические реакции, сб. 8, ИЛ, М., 1956, стр. 569.
2. М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 569.
3. И. Губен, Методы органической химии, т. 3, вып. 2, ОНТИ, 1955, стр. 143.

4. D. Davidson, S. A. Bernhard, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3426 (1948).
5. C. D. Hurd, S. Hayao, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5563 (1954).
6. G. A. Tsatsas, Ann. chimie [12] **1**, 342 (1946).
7. S. J. Cristol, W. P. Norris, J Amer. Chem. Soc. **75**, 2645 (1953).
8. E. Grovenstein, D. E. Lee, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2639 (1953).
9. T. L. Grecham, I. E. Jansen, F. W. Shaver, W. L. Beears, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 486 (1954).
10. И. Л. Кнунянц, Чэнь Цин-юнь и Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 686.
11. A. T. Morse, P. B. Ayscough, L. C. Leitch, Can. J. Chem. **33**, 453 (1955).
12. И. Л. Кнунянц, Е. М. Рохлин, Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков и Чэнь Цин-юнь, Хим. наука и пром., **4**, 802 (1959).
13. В. Е. Хенфорд и Д. С. Зауер, Органические реакции, сб. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 129.
14. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 3565.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

И. Л. КНУНЯНЦ, ЧЭНЬ ЦИН-ЮНЬ и Н. П. ГАМБАРЯН

ФТОРИРОВАННЫЕ КЕТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 1. ПЕРФТОРАЦЕТОН И ЕГО РЕАКЦИИ СО СПИРТАМИ, МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И СОЕДИНЕНИЯМИ С ПОДВИЖНЫМ ВОДОРОДОМ

В последние годы фторированные кетоны привлекли внимание ряда исследователей [1]. Однако химические свойства наиболее доступного из перфторкетонов — перфторацетона — до сих пор почти совсем не изучены. Известно лишь, что он образует устойчивый гидрат, семикарбазон [2], 2, 4-динитрофенилгидразон [3], и распадается под действием щелочей на фтороформ и соль трифторуксусной кислоты [4]. Более детальное изучение свойств перфторацетона и было целью настоящей работы.

Перфторацетон бурно реагирует со спиртами с образованием нестойких трудно очищаемых полукеталей, распадающихся при нагревании на исходные компоненты. Однако обработка полукеталей диазометаном ведет к образованию вполне устойчивых симметричных и несимметричных кеталей

$$(CF_3)_2C{=}O + ROH \rightarrow (CF_3)_2C(OH)(OR) \xrightarrow{CH_2N_2} (CF_3)_2C(OCH_3)(OR)$$

где $R = CH_3,\ C_2H_5,\ CH_2C_6H_5$.

Кетали перфторацетона медленно гидролизуются под действием концентрированных щелочей, но не изменяются при длительном кипячении с анилином и при выдерживании при комнатной температуре с разбавленными кислотами. Тогда как кетали ацетона полностью гидролизуются уже при взбалтывании с разбавленными кислотами на холоду, диметилкеталь перфторацетона не полностью гидролизуется даже при 5-часовом кипячении с $2N$ HCl.

При взаимодействии перфторацетона с магнийорганическими соединениями образуются третичные спирты, дающие с эфиром азеотропы; последние удается разрушить лишь обработкой концентрированной серной кислотой. Образования азеотропов можно избежать, проводя реакцию в дибутиловом эфире. В отличие от трифторацетона, конденсация которого с этинилмагнийбромидом ведет к образованию диола с незначительными количествами трифторметилбутинола [5], такая же реакция гексафторацетона дает гексафтордиметилпропинол (I) с выходом 58%. При конденсации же с ди-(магнийбром)ацетиленом образуется в основном диол (II)

$$(CF_3)_2C{=}O + BrMgC{\equiv}CH \rightarrow (CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH \quad (I)$$

$$(CF_3)_2C{=}O + BrMgC{\equiv}CMgBr \rightarrow (CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}C{-}C(OH)(CF_3){-}F_3 \quad \text{(II)}$$

Окислением вещества (I) кислородом в присутствии полухлористой меди получен додекафтортетраметилгексадиин — 2,4-диол-1,6 (III)

$$2\,(CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH \rightarrow (CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C(OH)(CF_3)_2 \quad \text{(III)}$$

Взаимодействием ацетона с магниевым производным гексафтордиметилпропинола был получен и несимметричный диол (IV).

$$(CH_3)_2C{=}O + BrMgC{\equiv}C{-}C(OMgBr)(CF_3){-}CF_3 \rightarrow (CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}C{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 \quad \text{(IV)}$$

Легко протекает также реакция с магнийбромфенилацетиленом, ведущая к гексафтордиметилфенилацетиленилкарбинолу (84%) (V). С несколько худшим выходом вещество (V) образуется при конденсации префторацетона с фенилацетиленидом натрия, ацетилирование полученного карбинола приводит к соответствующему ацетату (VI)

$$(CF_3)_2C{=}O + XC{\equiv}CC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{(V)}}{(CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CC_6H_5} \xrightarrow{ClCOCH_3} \underset{\text{(VI)}}{(CF_3)_2C(OCOCH_3){-}C{\equiv}C{-}C_6H_5}$$

где X=Na, MgBr.

В отличие от нефторированных α-ацетиленовых спиртов, которые под действием кислот либо дегидратируются, либо перегруппировываются в α, β-непредельные кетоны, вещество (V) оставалось неизмененным после нагревания с 68%-ной серной кислотой; при обработке же концентрированной серной кислотой или при нагревании с 60%-ной серной кислотой в присутствии ацетата ртути образуется с выходом 82% продукт гидратации — β-оксигексафтордиметилпропиофенон (VII)

$$(CF_3)_2C(OH){-}C{\equiv}C{-}C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{(VII)}}{(CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}C(=O)C_6H_5} \xrightarrow{\Delta} (CF_3)_2C{=}O + CH_3C(=O){-}C_6H_5$$

Наличие гидроксильной группы в веществе (VII) доказывается образованием алкоголятов под действием щелочей, а кетогруппу удается обнаружить методом инфракрасной спектроскопии.

При длительном нагревании до 250—300° β-оксигексафтордиметилпропиофенон распадается на гексафторацетон и ацетофенон с разрывом С — С-связи. Так же ведет себя вещество (VII) и при нагревании с избытком фосфорного ангидрида. Такой распад необычен для β-оксикетонов, которые при нагревании, как правило, превращаются в α, β-непре-

дельные кетоны, и свидетельствует о неподвижности гидроксильной группы, связанной с углеродом, несущим две, три фторметильные группы. Такую же инертность гидроксильная группа проявляет и в эфире β-оксигексафтордиметилпропионовой кислоты (VIII), полученном из перфторацетона по реакции Реформатского. Вещество (VIII) омыляется щелочами в β-оксигексафтордиметилпропионовую кислоту (IX), а с пиперидином дает пиперидид кислоты, однако попытки превратить его в эфир гексафтордиметилакриловой кислоты нагреванием с фосфорным ангидридом до 250° не увенчались успехом

$$(CF_3)_2C{=}O + ClCH_2{-}C({=}O){-}OC_2H_5 \xrightarrow{Zn}$$

$$\xrightarrow{Zn} (CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}C({=}O){-}OC_2H_5 \; \text{(VIII)} \longrightarrow \begin{cases} (CF_3)_2C(OH){-}CH_2C({=}O){-}OH \; \text{(IX)} \\ (CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}C({=}O){-}NC_5H_{10} \end{cases}$$

Перфторацетон чрезвычайно легко, с сильным разогреванием, реагирует с малоновой кислотой в присутствии пиридина. В результате реакции, аналогичной реакции с трифторацетоном [5], образуется почти с количественным выходом β-оксигексафтордиметилпропионовая кислота. Малоновый эфир в присутствии уксусного ангидрида и безводного хлористого цинка дает диэтиловый эфир ацетоксигексафторизопропилмалоновой кислоты (X)

$$(CF_3)_2C{=}O + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{C_5H_5N} (CF_3)_2C(OH){-}CH_2{-}C({=}O){-}OH$$

$$(CF_3)_2C{=}O + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{ZnCl_2} (CF_3)_2C(OCOCH_3){-}CH(COOC_2H_5)_2 \; \text{(X)}$$

Перфторацетон реагирует и с ароматическими соединениями с подвижными водородами кольца. Так, при нагревании перфторацетона с фенолом и *о*-крезолом* в растворе безводной фтористоводородной кислоты образуются с

* *р*-Крезол в этих условиях не реагирует с перфторацетоном.

почти количественным выходом гексафтор-2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (XI) и гексафтор-2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил) пропан (XII)

(XI)

(XII)

Эти соединения очень интересны в качестве возможных мономеров для получения полиэфиров, полиуретанов и пр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика получения полукеталей и кеталей гексафторацетона. В охлажденный спирт пропускали эквимолекулярное количество перфторацетона. Реакция шла с сильным разогреванием. После разгонки реакционной смеси получены следующие полукетали:

Гексафтордиметилметоксикарбинол (50%) с т. кип. 48—51° (130 *мм*); n_D^{20} 1,3095; d_4^{20} 1,4606. Найдено: С 25,81; Н 2,98%. $C_4H_4F_6O_2$. Вычислено: С 24,25; Н 2,03%.

Гексафтордиметилэтоксикарбинол (41%) с т. кип. 51—52° (80 *мм*); n_D^{20} 1,330; d_4^{20} 1,2634. Найдено: С 31,96; Н 4,59; F 44,09%. $C_5H_6F_6O_2 \cdot C_2H_5OH$. Вычислено: С 32,56 Н 4,61; F 44,14%.

Гексафтордиметилбензилоксикарбинол (65%) с т. кип. 81—82° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,2650. Найдено: С 44,30; Н 3,23%. $C_{10}H_8F_6O_2$. Вычислено: С 43,81; Н 3,32%.

Полукетали гексафторацетона — бесцветные жидкости, растворяющиеся в воде; при нагревании вновь диссоциируют на компоненты. Обработкой эфирных растворов полукеталей диазометаном получены следующие кетали:

Диметилкеталь гексафторацетона (60%) с т. кип. 85,5—83,5°; n_D^{20} 1,3050; d_4^{205} 1,3981; найдено *MR* 28,84; вычислено *MR* 29,42. Найдено: С 28,19; Н 2,98; F 53.13%. $C_5H_6F_6O_2$. Вычислено: С 28,30; Н 2,83; F 53,77%.

Метилэтилкеталь гексафторацетона с т. кип. 95—96°, n_D^{20} 1,3172; d_4^{20} 1,3345; найдено *MR* 33,33; вычислено *MR* 34,04. Найдено: С 31,42; Н 3,55; F 50,44%. $C_6H_8F_6O_2$. Вычислено: С 31,86; Н 3,54; F 50,44%.

Общая методика получения гексафтордиметилалкил (арил) карбинолов. В реактив Гриньяра в растворе диэтилового или дибутилового эфира пропускали эквимолекулярные количества перфторацетона при охлаждении льдом с солью и сильном перемешивании. На следующий день реакционную смесь гидролизовали разбавленными кислотами, и эфирные вытяжки подвергали фракционной перегонке *.

* При проведении реакции в диэтиловом эфире продукт реакции перед фракционированием промывался концентрированной серной кислотой.

Получены: гексафтордиметилметилкарбинол (62%) с т. кип. 60,5—61,5° (т. кип. азеотропа с эфиром 71—72°); n_D^{20}1,3030; d_4^{20}1,4840; найдено *MR* 23,13; вычислено *MR* 23,03. Найдено: C 27,09; H 2,23; F 61,83%. $C_4H_4F_6O$. Вычислено C 26,37; H 2,19; F 62,63%.

Гексафтордиметилметилкарбинол с фенилизоцианатом в присутствии пиридина образует фенилуретан с т. пл. 96,5—97,5° (из петролейного эфира). Найдено: C 43,70; H 3,02; F 37,75%. $C_{11}H_9F_6NO_2$. Вычислено: C 43,85; H 2,99; F 37,87%.

Гексафтордиметилметилэтилкарбинол (47%) с т. кип. 73—74°, т. кип. азеотропа с эфиром 81—82°; n_D^{20}1,3245; d_4^{20}1,4358; найдено *MR* 27,38; вычислено *MR* 27,60. Найдено: C 29,73; H 3,06; F 58,29%. $C_5H_6F_6O$. Вычислено: C 30,61; H 3,06; F 58,16%.

Гексафтордиметилфенилкарбинол (60%) с т. кип. 72—73° (35 *мм*); n_D^{20}1,4145; d_4^{20}1,4510; найдено *MR* 42,06; вычислено *MR* 42,52. Найдено: C 43,55; H 2,59; F 46,71%. $C_9H_6F_6O$. Вычислено: C 44,27; H 2,47; F 46,72%.

Гексафтордиметилацетиленилкарбинол (I). В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, газоподводной трубкой, капельной воронкой и холодильником с сухим льдом наливали 100 *мл* тетрагидрофурана, насыщали ацетиленом и постепенно приливали реактив Гриньяра, полученный из 4,3 *г* Mg и 19,2 *г* бромистого этила в 80 *мл* тетрагидрофурана, все время продолжая пропускать ацетилен. Выпадал осадок магнийбромацетилена. Охлаждая льдом с солью, пропускали 21,7 *г* перфторацетона, сильно перемешивая. На следующий день гидролизовали реакционную смесь разбавленной соляной кислотой и разгонкой тетрагидрофуранового раствора выделяли азеотропную смесь (I) с тетрагидрофураном, кипящую при 61—62° (80 *мм*), из которой обработкой концентрированной серной кислотой выделено 14,6 *г* (57,9%) (I) с т. кип. 77,5—78,5°; n^{D20}1,3205; d_4^{20}1,4664; найдено *MR* 26,05; вычислено *MR* 25,61. Найдено: C 30,77; H 1,31; F 59,25%. $C_5H_2F_6O$. Вычислено: C 31,25; H 1,04; F 59,37%.

Додекафтортетраметилбутиндиол-1,4 (II). В результате реакции, аналогичной предыдущей, при двойном избытке этилмагнийбромида получено: 4,4 *г* (17,3%) гексафтордиметилацетиленилкарбинола и 15,3 *г* азеотропа (II) с тетрагидрофураном, кипящего при 66—67° (8 *мм*), из которого обработкой концентрированной серной кислотой выделено 9 *г* (40%) (II) с т. пл. 59—60° (из CCl_4). Найдено: C 26,77; H 0,56%; $C_8H_2F_{12}O_2$. Вычислено: C 26,81: H 0,58%.

Додекафтортетраметилгексадиин-2,4-диол-1,6 (III). В смесь 2 *г* полухлористой меди, 6 *г* хлористого аммония и 4,7 *г* гексафтордиметилацетиленилкарбинола пропускали несколько часов кислород. Через несколько дней добавили к реакционной смеси 20 *мл* 20%-ной соляной кислоты, выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Получено 4 *г* (83,3%) вещества (III) с т. пл. 70—71° (из CCl_4). Найдено: C 29,93; H 1,01; F 56,52%. $C_{10}H_2F_{12}O_2 \cdot H_2O$. Вычислено: C 30,00; H 1,00; F 57,00%.

Кристаллизационную воду удалось удалить 10-часовым нагреванием до 50—55° в вакууме над P_2O_5. Найдено: C 30,95; H 0,54; F 59,10%. $C_{10}H_2F_{12}O_2$. Вычислено: C 31,41; H 0,52; F 59,68%.

Диметилгексафтордиметилбутиндиол-1,4 (IV). К реактиву Гриньяра, полученному из 1,22 *г* Mg и 5,5 *г* бромистого этила, приливали 4,9 *г* гексафтордиметилацетиленилкарбинола. Через час добавили 1,5 *г* ацетона. После гидролиза и отгонки эфира получено 2,3 *г* (63%) (IV) с т. пл. 77—78° (из дихлорэтана). Найдено: C 38,62; H 3,15; F 45,53%. $C_8H_8F_6O_2$. Вычислено: C 38,40; H 3,2; F 45,6%.

Гексафтордиметилфенилацетиленилкарбинол (V). В суспензию 9,3 *г* фенилацетиленида натрия в абсолютном эфире пропускали, охлаждая льдом с солью и перемешивая, 35,7 *г* перфторацетона. После гидролиза

и разгонки реакционной смеси получено 42,4 *г* (76%) (V) с т. кип. 81—82° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20}1,3745. Найдено: С 48,75; Н 2,01; F 43,60%. $C_{22}H_6F_6O$. Вычислено: С 49,25; Н 2,20; F 42,54.

В тех же условиях, но с магнийбромфенилацетиленом (V) получали с выходом 84% от теорет.

Ацетат гексафтордиметилфенилацетиленилкарбинола (VI). К раствору 16,9 *г* (V) в эфире прибавляли 1,44 *г* натриевой проволоки и затем, после растворения натрия, 8 *г* хлористого ацетила. После разгонки получали 15,5 *г* (81%) (VI) с т. кип. 81—82° (3 *мм*); n_D^{20}1,4440; d_4^{20}1,3297. Найдено: С 50,35; Н 2,63; F 36,50%. $C_{31}H_8F_6O_2$. Вычислено: С 50,32; Н 2,58; F 36,77%.

β-Оксигексафтордиметилпропиофенон (VII). Смесь 17,7 *г* (V), 40 *мл* 60%-ной серной кислоты и 0,95 *г* ацетата ртути нагревали 15 час. на кипящей водяной бане, при перемешивании. Реакционную смесь разбавляли водой, экстрагировали эфиром. После отгонки растворителя получено 15,4 *г* (82%) (VII) с т. кип. 81,5—82,5° (2 *мм*); n_D^{20}1,4460; d_4^{20}1,4720; найдено *MR* 53,22; вычислено *MR* 51,66; λ_{max} 5,99; 6,25 μ. Найдено: С 46,47; Н 2,74; F 39,59%. $C_{11}H_8F_6O_2$. Вычислено: С 46,15; Н 2,79; F 39,89%.

(VII) образуется также с выходом 55% при двухдневном выдерживании (V) с концентрированной серной кислотой.

4,27 *г* (VII) нагревали 8 час. на металлической бане при 270—300°. Семикарбазон, полученный из выделяющегося во время реакции гексафторацетона, плавился при 154° и не давал депрессии температуры плавления с заведомым семикарбазоном гексафторацетона. Из оставшейся после разложения вещества (VII) жидкости получено 3,2 *г* (65%) динитрофенилгидразона ацетофенона с т. пл. 236—238°, не дающего депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Этиловый эфир-β-оксигексафтордиметилпропионовой кислоты (VIII). В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, газоподводной трубкой, капельной воронкой и холодильником с сухим льдом, вносили 7,1 *г* цинковой пыли в раствор 50 *мл* бензола и 50 *мл* абсолютного эфира. Затем, охлаждая льдом с солью и перемешивая, пропускали 16,2 *г* перфторацетона и постепенно прикапывали 16,2 *г* этилового эфира α-бромуксусной кислоты; под конец нагревали 1 час на водяной бане. После гидролиза и разгонки реакционной смеси получено 10,2 *г* (41%) вещества (VIII) с т. кип. 73,5—74,5° (40 *мм*); n_D^{20}1,3438; d_4^{20}1,4106; найдено *MR* 38,14; вычислено *MR* 38,35. Найдено: С 33,10; Н 3,10; F 45,66%. $C_7H_8F_6O_3$. Вычислено: С 33,07; Н 3,15; F 44,88%.

1 *г* (VIII) и 2,5 *мл* 10%-ной NaOH нагревали 2 часа на водяной бане. После подкисления и экстрагирования эфиром получено 0,5 *г* (62%) кристаллов с т. пл. 88—89°, идентичных β-оксигексафтордиметилпропионовой кислоте (IX) [6].

1,35 *г* (VIII) и 2,2 *г* пиперидина нагревали 8 час. на водяной бане. Подкисляли соляной кислотой. Получено 1,32 *г* (94%) кристаллов вещества с т. пл. 61—62° (из водного спирта), идентичного пиперидиду β-оксигексафтордиметилпропионовой кислоты, полученному из β, β-гексафтордиметил-β-пропиолактона [6].

β-Оксигексафтордиметилпропионовая кислота (IX). В раствор 6 *г* малоновой кислоты в 10 *г* пиперидина пропускали 8 *г* перфторацетона. На следующий день растворяли реакционную смесь в воде, подкисляли соляной кислотой и экстрагировали эфиром. После отгонки эфира осталось 10,5 *г* (96%) кристаллов с т. пл. 88—89° (из бензола), идентичных β-оксигексафтордиметилпропионовой кислоте (IX), полученной гидролизом β, β-гексафтордиметил-β-пропиолактона [6].

Диэтиловый эфир ацетоксигексафторизопропилмалоновой кислоты (X). Смесь 10 *г* уксусного ангидрида, 3,5 *г* хлористого цинка и 12 *г*

перфторацетона нагревали в ампуле 10 час. при 100°. После разложения уксусного ангидрида водой получали 9,6 *г* (41,7%) (X) с т. кип. 112—113° (10 *мм*); n_D^{20}1,3842; d_4^{20}1,3608,; найдено *MR* 63,12; вычислено *MR* 63,11. Найдено: С 39,33; Н 3,88; F 31,08%. $C_{12}H_{14}F_6O_6$. Вычислено: С 39,08; Н 3,80; F 30,97%.

Гексафтор-2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (XI). К охлажденной сухим льдом смеси 17,8 *г* фенола и 32 *г* безводного фтористого водорода приливали 16 *г* перфторацетона. Содержимое ампулы после 10-часового нагревания на кипящей водяной бане выливали в медный сосуд. Непрореагировавший фенол после испарения HF отгоняли с водяным паром, и остаток перекристаллизовывали из дихлорэтана. Получено 29 *г* (90,5%) вещества (XI) с т. пл. 161—162°. Найдено: С 53,68; Н 2,98; F 34,13%. $C_{15}H_{10}F_6O_2$. Вычислено: С 53,57; Н 2,97; F 33,92%.

Гексафтор-2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил) пропан (XII). Аналогично предыдущему опыту из 7,1 *г* *о*-крезола, 15 *г* безводного фтористого водорода и 5,5 *г* перфторацетона получено 10,9 *г* (91%) вещества (XII) с т. пл. 134—135° (из CCl_4). Найдено: С 55,98; Н 3,84; F 31,76%. $C_{17}H_{14}F_6O_2$. Вычислено: С 56,31; Н 3,84; F 31,32%.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции перфторацетона со спиртами, металлоорганическими соединениями и соединениями с подвижным водородом.

2. Синтезированы полукетали, кетали, третичные спирты, симметричные и несимметричные диолы и β-оксикислоты, содержащие две трифторметильные группы.

3. Гексафтордиметил-β-оксипропиофенон, полученный гидратацией гексафтордиметилфенилацетиленилкарбинола, распадается при нагревании на гексафторацетон и ацетофенон с разрывом С—С-связи. Такой необычный для β-оксикетонов распад свидетельствует о неподвижности гидроксильной группы, связанной с углеродом, несущим две трифторметильные группы.

4. При нагревании перфторацетона с фенолом и *о*-крезолом в растворе безводной фтористоводородной кислоты образуется гексафтор-2,2-бис-(4-оксифенил)пропан и гексафтор-2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил)-пропан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Якубович, Успехи химии 25, 1 (1956).
2. A. L. Henne, J. W. Shepard, E. J. Young, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3577 (1950).
3. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 3565.
4. N. Fukuhara, L. A. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc. 63, 788 (1941).
5. P. Tarrant, D. A. Warner, R. E. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4360 (1953).
6. И. Л. Кнунянц и Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 678.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

А. А. АХРЕМ

О ВЛИЯНИИ α-ОКСИ- и α-АЦЕТОКСИГРУПП НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ С КРАТНЫМИ УГЛЕРОД — УГЛЕРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

СООБЩЕНИЕ 1. СЛУЧАИ АНОМАЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО

Реакция присоединения хлорноватистой кислоты к тройной связи [1] C≡C была впервые открыта и подробно изучена Фаворским в 1894 г. Тогда же им было показано, что при взаимодействии хлорноватистой кислоты с ацетиленовыми соединениями с хорошим выходом образуются соответствующие α, α-дихлоркетоны. В 1900 г. эта реакция была распространена также на бромноватистую кислоту [1].

$$R\cdot C{\equiv}CH \xrightarrow{2HOX} RCOCHX_2 + H_2O$$

где X=Cl, Br.

Фаворский рассматривал это взаимодействие как реакцию присоединения элементов бромноватистой кислоты (двух молекул) к тройной связи с одновременным выделением одной молекулы воды. Ближе механизм реакции Фаворского не изучался. В 1947 г. Рейхштейн и Саломон [2] применили реакцию Фаворского к ацетиленовым спиртам стероидного ряда и их ацетатам. Они показали, что в случае ацетатов ацетиленовых спиртов [2] имеет место нормальное присоединение бромноватистой кислоты к тройной связи C≡C и при этом с высоким выходом образуются ацетаты соответствующих α,α-дибромкетолов.

C≡CH; OAc + 2HOBr ⟶ COCHBr$_2$; OAc

В том случае, когда в реакцию вводились ацетиленовые спирты, ими были выделены бромсодержащие продукты неустановленного строения. Исследуя различные пути введения в циклические соединения окисленных боковых цепей, характерных для кортикостероидов, мы совместно с Назаровым обратились в 1952 г. к реакции Фаворского [1] и применили ее к ацетиленовым спиртам алифатического и алициклического рядов и их ацетатам. При этом нами было показано [3], что бромноватистая кислота реагирует с тройной связью α-ацетатов третичных ацетиленовых спиртов алифатического и алициклического рядов нормально, давая ацетаты соответствующих дибромкетолов [4].

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C(OAc)\!-\!C\equiv CH \xrightarrow{2HOBr} \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C(OAc)\!-\!COCHBr_2,$$

где $R_1=R_2=CH_3, -CH_2-(CH_2)_3-CH_2-$ и др.

Ацетаты третичных этиленовых спиртов с бромноватистой кислотой также дают продукты нормального взаимодействия — ацетаты ω-бромдиолов

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C(OAc)\!-\!CH\!=\!CH_2 \xrightarrow{HOBr} \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C(OAc)\!-\!CHOH\!-\!CH_2Br$$

Третичные ацетиленовые и этиленовые спирты ведут себя в этой реакции иначе и вместо ожидаемых нормальных продуктов реакции — дибромкетолов (*A*) и ω-бромгидринов глицерина (В) — дают дибромиды (I) и (II), по-видимому транс-и эритроконфигурации (ионное присоединение) [3].

$$\text{(III)} \xleftarrow[CCl_4]{Br_2} \text{1-этинилциклогексанол} \xrightarrow{2HOBr} \text{(I)};\ \text{(A)}$$

$$\text{(IV)} \xleftarrow[CCl_4]{Br_2} \text{1-винилциклогексанол} \xrightarrow{2HOBr} \text{(II)};\ \text{(B)}$$

(III): $C_6H_{10}(OH)-CBr=CHBr$; (I): $C_6H_{10}(OH)-CBr=CHBr$; (A): $C_6H_{10}(OH)-COCHBr_2$; (IV): $C_6H_{10}(OH)-CHBr-CH_2Br$; (II): $C_6H_{10}(OH)-CHBr-CH_2Br$; (B): $C_6H_{10}(OH)-CH(OH)-CH_2Br$

Ранее [5] было показано, что бромацетамид на свету может служить поставщиком брома и бромировать кратную связь (в неионных растворителях)

$$CH_3CONHBr + h\nu \longrightarrow CH_3CONH^{\cdot} + Br^{\cdot} \qquad (1)$$

$$>C=C< + Br^{\cdot} \longrightarrow >CBr-\dot{C}< \qquad (2)$$

$$>CBr-\dot{C}< + CH_3CONHBr \longrightarrow >CBr-CBr< + CH_3CON\dot{H} \qquad (3)$$

Дибромиды (III) и (IV), по-видимому, цис- и треоконфигурации [3, 6], получаются при бромировании ацетиленового и этиленового спиртов бромом в четыреххлористом углероде. До последнего времени принималось, что бромирование в ионных условиях протекает через промежуточное образование комплекса иона брома с кратной связью типа π-комплекса [6] и всегда приводит к образованию продуктов транс-присоединения:

$$-C\equiv C- + Br^+ \longrightarrow -C\overset{Br^+}{=}C- \xrightarrow{Br^+} -C(Br)=C(Br)-$$

Недавно [7] было показано, что образование бромониевого π-комплекса в случае ацетиленовой тройной связи невозможно. В этом случае бромирование протекает, по мнению автора [7], по следующей схеме.

$$\overset{\delta+}{-C}\overset{2\delta-}{\equiv}\overset{\delta+}{C}- + Br_2 \longrightarrow \left[Br{-}Br\cdots \overset{2\delta-}{C}\equiv \overset{\delta+}{C}- \right] \longrightarrow \left(\overset{Br}{>}C{=}\dot{C}< + \dot{Br} \right) \longrightarrow \overset{Br}{>}C{=}C\overset{Br}{<}$$

Наблюдающееся транс-присоединение объясняется в этой схеме образованием промежуточного транс-радикала, к которому затем присоединяется радикал брома, давая дибромид транс-конфигурации.

Чтобы проследить влияние соседних окси- и ацетоксигрупп, а также атома хлора на характер взаимодействия бромноватистой кислоты с кратными связями, мы распространили эту реакцию на некоторые ацетиленовые спирты и гликоли, содержащие третичные и первичные спиртовые группы и их ацетаты. При этом оказалось, что в случае цис- и транс-2-метил-1-этинилциклогексанолов (V) и (VI) [8] реакция бромноватистой кислоты с тройной связью протекает также аномально и при этом образуются соответствующие непредельные дибромкарбинолы (VII) и (VIII), по-видимому, транс-конфигурации (по двойной связи):

(V) $\underset{Zn-CH_3CO_2H}{\overset{2HOBr}{\rightleftarrows}}$ (VII); (VI) $\underset{Zn-CH_3CO_2H}{\overset{HOBr}{\rightleftarrows}}$ (VIII)

Дибромиды (VII) и (VIII) были превращены в исходные ацетиленовые спирты (V) и (VI) путем кипячения их с цинковой пылью в уксусной кислоте [2, 3], что доказывает их строение. В отличие от ацетиленовых спиртов (V) и (VI) их ацетаты, как было показано нами ранее [9], нормально присоединяют бромноватистую кислоту к тройной связи, давая при этом соответствующие ацетаты дибромкетолов.

При действии на пропаргиловый спирт (IX) бромноватистой кислоты происходит аномальное взаимодействие последней с тройной связью спирта, и в результате образуется этиленовый дибромкарбинол (X) транс-конфигурации

$$\underset{(IX)}{\underset{OH}{CH_2}{-}C{\equiv}CH} \underset{Zn-CH_3CO_2H}{\overset{2HOBr}{\rightleftarrows}} \underset{(X)}{\underset{OH}{CH_2}{-}\overset{Br}{C}{=}\underset{Br}{CH}}$$

Несколько неожиданным оказался результат, полученный при взаимодействии бромноватистой кислоты с ацетатом пропаргилового спирта (XI), содержащим первичную ацетоксигруппу. В этом случае, так же как и в случае спирта (IX), имеет место аномальное взаимодействие бромноватистой кислоты с тройной связью и вместо ожидаемого ацетата дибромкетола (XIII) получен ацетат дибромкарбинола (XII), по-видимому, транс-конфигурации

$$\underset{(XI)}{\underset{OAc}{CH_2}\cdot C{\equiv}CH} \underset{Zn-CH_3CO_2H}{\overset{2HOBr}{\rightleftarrows}} \underset{(XII)}{\underset{OAc}{CH_2}{-}\overset{Br}{C}{=}\underset{Br}{CH}}$$

При действии на дибромкарбинол (X) и его ацетат (XII) цинковой пыли в уксусной кислоте происходит их дебромирование с образованием

при этом исходных пропаргилового спирта (IX) и его ацетата (XI), дающих характерную пробу на ацетиленовый водород с аммиачным раствором азотнокислого серебра. Подобная аномалия при взаимодействии бромноватистой кислоты с тройной связью наблюдается также и в случае бутиндиола (XIV), его диацетата (XV) и 1,4-дихлорбутина (XVI). Во всех этих случаях образуются соответствующие непредельные дибромиды. Так, при действии бромноватистой кислоты на бутиндиол (XIV) с хорошим выходом образуется известный [10] 2,3-дибромбутен-2-диол-1,4 (XVII) с т. пл. 113,5—114° неустановленной конфигурации

$$\underset{(XIV)}{\underset{OH}{CH_2}-C\equiv C-\underset{OH}{CH_2}} \xrightarrow{2HOBr} \underset{(XVII)}{\underset{OH}{CH_2}-CBr=CBr-\underset{OH}{CH_2}} \xrightarrow{2CH_3COCl} \underset{(XVIII)}{\underset{OAc}{CH_2}\cdot CBr=CBr-\underset{OAc}{CH_2}}$$

При бромировании бутиндиола (XIV) бромом на свету в среде хлороформа и четыреххлористого углерода (условия неионного присоединения) кристаллические продукты реакции выделить не удалось. При ацетилировании дибромида (XVII) хлористым ацетилом с хорошим выходом получается диацетат (XVIII) с т. пл. 60—60,5°. Тот же диацетат (XVIII) образуется при действии бромноватистой кислоты на диацетат бутиндиола (XV)

$$(XIV) \xrightarrow{Ac_2O} \underset{(XV)}{\underset{OAc}{CH_2}C\equiv C-\underset{OAc}{CH_2}} \xrightarrow{2HOBr} \underset{(XVIII)}{\underset{OAc}{CH_2}-CBr=CBr-\underset{OAc}{CH_2}}$$

1,4-Дихлорбутин-2 (XVI) при реакции с бромноватистой кислотой образует известный [10] 1,4-дихлор-2,3-дибромбутен-2 (XIX) с т. пл. 59,5—60° неустановленной конфигурации

$$\underset{(XVI)}{\underset{Cl}{CH_2}-C\equiv C-\underset{Cl}{CH_2}} \xrightarrow{2HOBr} \underset{(XIX)}{\underset{Cl}{CH_2}-CBr=CBr-\underset{Cl}{CH_2}}$$

Тот же дихлордибромид (XIX) образуется при бромировании дихлорбутина (XVI) бромом в четыреххлористом углероде на свету. При этом получается, по-видимому, смесь цис-транс-изомеров, так как в этом опыте наряду с кристаллами соединения (XIX) с т. пл. 59,5—60° получался частично кристаллизующийся маточник, который ближе не исследовался.

Влияние соседней третичной ацетоксигруппы на реакции присоединения по кратной связи мы наблюдали также на примере окисления двойной связи при помощи перуксусной кислоты. Нами было показано [3, 9], что третичные этиленовые спирты окисляются перуксусной кислотой нормально с образованием соответствующих глицидных спиртов. Так же окисляются первичные этиленовые спирты и их ацетаты.

$$>\underset{OH}{C}-CH=CH_2 \xrightarrow{CH_3CO_3H} >\overset{OH}{C}-\underbrace{CH-CH_2}_{\text{(O bridge above)}}$$

$$\downarrow$$

$$>C=CH-CH_2X \xrightarrow{CH_3CO_3H} >C-CH-CH_2X,\ (\text{C}-\text{CH bridged by O})$$

где X=OH, OAc, Cl, Br.

Однако ацетаты третичных этиленовых спиртов окисляются перкислотами значительно труднее, о чем указывал еще Прилежаев [11], и при этом образуются не ацетаты глицидных спиртов, а ацетаты триолов [3,9]

$$>\underset{\displaystyle OAc}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{CH_3CO_3H} >\underset{\displaystyle OAc}{\underset{|}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}H}-CH_2OH$$

Уинстейн и Гудман на примере аллилового спирта и его ацетата [12] показали, что соседние первичные окси- и ацетоксигруппы не участвуют в реакции присоединения электрофильных реагентов к кратной связи, в то время как соседняя третичная оксигруппа в диметилвинилкарбиноле [13] принимает участие в реакциях присоединения к диметилаллиловому спирту положительного иона брома.

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{+Br^+} (CH_3)_2C\overset{O}{—}CH—CH_2\ (\overset{+}{Br}\ \text{мостик}) \longrightarrow (CH_3)_2C\overset{O}{—}CH\cdot CH_2Br$$

При этом в щелочных условиях гипобромитный раствор, даже свободный от бромидионов, превращает диметилаллиловый спирт почти полностью в 1-бром-2,3-эпокси-3-метилбутан по схеме:

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C^+}}-CH=CH_2+BrOH \longrightarrow (CH_3)_2C\overset{O}{—}CH\cdot CH_2Br+OH^-$$

На этом основании скорость реакции должна быть первого порядка и не должна зависеть от концентрации щелочи, что и было подтверждено ими кинетическими измерениями [13]. В реакции принимает участие растворитель по уравнению

$$(CH_3)_2\cdot C\overset{O}{—}CH—CH_2\ (\overset{}{Br}\ \text{мостик}) \xrightarrow{\downarrow ROH} (CH_3)_2\cdot\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-CH_2OR$$

где ROH – растворитель

В этой связи необходимо упомянуть работу [14], в которой было показано, что хлорноватистая кислота присоединяется к аллиловому спирту и его хлоргидрину нормально, давая смесь изомерных хлоргидринов глицерина

$$\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH_2}}-CH=CH_2 \xrightarrow{HOCl} \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl+\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$$

где X=OH, Cl.

В самое последнее время появилось краткое сообщение [15], касающееся бромирования сложных эфиров аллилового спирта, в котором рассматривается механизм реакции бромирования бромом в хлороформе, допускающий возможность участия карбонильной группы ацила слабой кислоты в реакции бромирования. Это позволило объяснить образование аномальных продуктов бромирования (С)

$$CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2 \text{ (Br; O-C(R)=O циклический) } \xrightarrow{Br^-} CH_2(Br)-CH(Br)-CH_2(OCOR) + CH_2(Br)-CH(OCOR)-CH_2(Br) \; (C)$$

R=*пара*-анизил, *пара*-хлорбензоил

В связи с изложенным выше в настоящее время еще нельзя удовлетворительно объяснить, с точки зрения единого механизма, все полученные нами факты. Некоторую ясность в этот вопрос может внести изучение ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния света ацетиленовых спиртов и их ацетатов. Интересно отметить, что имеющиеся литературные данные по этому вопросу хорошо согласуются с результатами нашего химического эксперимента. Как было недавно показано [16], третичные ацетиленовые спирты общего вида

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!>C(OH)-C\equiv CH \quad \text{и} \quad \text{цикло-}[C(OH)(C\equiv CH)-CH_2-(CH_2)_n-CH_2]$$

обладают очень слабой адсорбцией в районе поглощения тройной связи $C\equiv C$: 2200—2100 $см^{-1}$, хотя в их ИК-спектрах наблюдается сильная частота связи $\equiv C-H$ в районе 3300—3200 $см^{-1}$. В отличие от этого метабромбензоат-1-этинилциклогексанола (1-$HC\equiv C$-1-OCOR-циклогексан) обладает линией средней интенсивности в районе 2103 $см^{-1}$ (с сильной $\equiv C-H$ адсорбцией, сдвинутой от 3265 $см^{-1}$ для свободной OH-группы до 3235 $см^{-1}$ — для эфира).

Пропаргиловый спирт (первичная OH-группа) показывает линию средней интенсивности при 2100 $см^{-1}$, а 1-гептинол-3 (вторичная OH-группа) — слабую линию при 2080 $см^{-1}$. Эти данные указывают на наличие взаимодействия между концевой ацетиленовой группой и сопряженной с ней третичной гидроксильной группой. Это, в свою очередь, влияет на механизм взаимодействия бромноватистой кислоты с кратными связями ацетиленовых (и, возможно, этиленовых) спиртов и их ацетатов. Этим, по-видимому, наряду с условиями реакции, объясняется также наблюдаемое различие в стереохимии присоединения галоидов к кратным связям ацетиленовых спиртов и их ацетатов. Более подробно на этом вопросе мы остановимся в другом месте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-2-метил-1-(транс-1′,2′-дибромэтиленил)циклогексанол (VII). Раствор бромноватистой кислоты приготовлен на основе 50 *г* ацетамида, 100 *г* брома, 50 *г* уксуснокислого натрия и 40 *мл* ледяной уксусной кислоты по методике, описанной нами ранее [3]. К полученному прозрачному раствору темно-красного цвета прилит при размешивании, в течение 30 мин., уксуснокислый раствор 20 *г* цис-спирта (V). Реакция сопровождается незначительным повышением температуры раствора от 12 до 24°. При этом выпадает масло, окрашенное в темно-красный цвет. Раствор нейтрализован двууглекислой содой, продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено 13,5 *г* цис-2-метил-1-(транс-1′, 2′-дибромэтиленил)циклогексанола (VII) в виде густой жидкости, окрашенной в слабо-желтый цвет,

темнеющей при стоянии на воздухе; т. кип. 115—116° (4 *мм*); n_D^{20}1,5574; d_4^{20}1,6822; найдено *MR* 57,76; вычислено *MR* 58,15. Найдено: С 36,04; 36,21; Н 4,80; 4,80; Br 53,26; 53,50%. $C_9H_{14}OBr_2$. Вычислено: С 36,26; Н 4,71; Br 53,66%.

При дембромировании цис-спирта (VII) путем кипячения его с цинковой пылью в уксусной кислоте получен исходный карбинол (V), дающий характерную реакцию на ацетиленовый водород с аммиачным раствором азотнокислого серебра.

Транс-2-метил-1-(транс-1′, 2′-дибромэтиленил)циклогексанол (VIII). К раствору бромноватистой кислоты, полученному из 50 *г* ацетамида и 100 *г* брома, как описано выше, прибавили при размешивании 20 *г* транс-2-метил-1-этинилциклогексанола (VI). Реакция сопровождается небольшим тепловым эффектом. Выпало масло темно-красного цвета. После обычной обработки (см. предыдущий опыт) и разгонки продуктов реакции в вакууме получено ~20 *г* транс-2-метил-1-(транс-1-′ 2′-дибромэтиленил)циклогексанола (VIII) в виде густой, почти бесцветной жидкости, постепенно темнеющей при стоянии; т. кип. 114—115,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5565; d_4^{20} 1, 6522; найдено *MR* 57,95; вычислено *MR* 58,15. Найдено: С 36,37; 36,16; Н 4,82; 4,83; Br 53,43; 53,02%. $C_9H_{14}OBr_2$. Вычислено: С 36,26; Н 4,71; Br 53,66%.

При дебромировании транс-спирта (VIII), как описано выше, получен исходный транс-карбинол (VI), дающий характерную пробу на ацетиленовый водород с аммиачным раствором азотнокислого серебра. Бромирование транс-спирта (VI) идет более гладко.

Транс-1, 2-дибромпропен-1-ол-3 (X). К раствору бромноватистой кислоты, приготовленному по описанной выше методике из 50 *г* ацетамида и 100 *г* брома, прилито 25 *г* пропаргилового спирта (IX, т. кип. 110—113,5°; n_D^{20} 1,4300; получен экстракцией эфиром 33%-ного водного раствора) [17]. После обычной обработки и разгонки в вакууме получено ~40 *г* сырого продукта (X). После дополнительных разгонок в вакууме выделено 20 *г* транс-1, 2-дибромпропен-1-ола-3(X) в виде бесцветной тяжелой жидкости с т. кип. 86° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5793; d_4^{20} 2,2132; найдено *MR* 32,42; вычислено *MR* 34,64. Найдено: С 17,03; 17,06; Н 1,94; 2,02; Br 72,82; 72,51% $C_3H_4OBr_2$. Вычислено: С 16,68; Н 1,85; Br 74,05%.

После дебромирования карбинола (X), как описано выше, получен исходный пропаргиловый спирт (IX), дающий характерную реакцию на ацетиленовый водород с аммиачным раствором азотнокислого серебра.

Ацетат пропаргилового спирта (XI). 35 *г* пропаргилового спирта (IX) (т. кип. 113—113,5°; n_D^{19} 1,4328) ацетилировали при помощи 100 *г* уксусного ангидрида в присутствии одной капли концентрированной серной кислоты при охлаждении.

На следующий день раствор нагрели в течение 2 час. при 70°. После охлаждения раствор разбавили водой и нейтрализовали бикарбонатом натрия. Ацетат извлечен эфиром и высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток ~70 *г* разогнан. При этом получено 52 *г* (83%) ацетата пропаргилового спирта [17] в виде бесцветной жидкости с т. кип. 123—125°; n_D^{19} 1,4200.

Ацетат транс-1,2-дибромпропен-1-ола-3(XII). К раствору бромноватистой кислоты, полученной из 50 *г* ацетамида и 100 *г* брома, как описано выше, прилито за 5 мин. 20 *г* ацетата (XI) (т. кип. 123—125°; n_D^{19}1,4200). При этом температура реакционной массы поднялась с 8 до 21°. Колба охлаждалась холодной водой. Тяжелый маслообразный продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором бикарбоната натрия, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получен ацетат транс-1,2-дибромпропен-1-ола-3-(XII) в виде почти бесцветной жидкости с т. кип. 89,5—91° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5258; d_4^{20} 1,8837; найдено *MR* 41,49; вычислено *MR* 42,0. Найдено:

С 23,52; 23,70; Н 2,33; 2,41; Br 61,52; 61,59%. $C_5H_6O_2Br_2$. Вычислено: С 23,33; Н 2,33; Br 61,99%.

Диацетат бутиндиола (XV). Раствор 75 *г* свежеперегнанного бутиндиола (XIV) (т. пл. 57°) в 254 *г* свежеперегнанного уксусного ангидрида нагрели в течение 3 час. до 120—130°. При этом наблюдалось повышение температуры раствора до 140—150°, сопровождавшееся бурным кипением жидкости (~10 мин.). Раствор желтого цвета оставлен на ночь. На следующий день избыток уксусного ангидрида отогнан, и остаток разогнан в вакууме. Получено 148 *г* диацетата (XV) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 116—118° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4540; выход почти количественный. При охлаждении диацетат кристаллизуется в бесцветные кристаллы с т. п. 27—28°. Литературные данные [7]: т. пл. 28°.

2,3-Дибромбутен-2-диол-1,4 (XVII). К раствору бромноватистой кислоты, полученному по описанной выше методике, исходя из 50 *г* ацетамида и 106 *г* брома, прилили раствор 20 *г* бутиндиола (XIV) в 35 *мл* ледяной уксусной кислоты. Реакция сопровождается повышением температуры реакционной массы. При нейтрализации прозрачного раствора твердым бикарбонатом натрия выпали бесцветные кристаллы [10] 2,3-дибромбутен-2-диола-1,4 (XVII) с т. пл. 113—114° (эфир+петролейный эфир); выход 33 *г*. Найдено: С 19,59; 19,64; Н 2,50; 2,66; Br 64,61; 64,79% $C_4H_6O_2Br_9$. Вычислено: С 19,53; Н 2,44; Br 65,02%.

Дибромид (XVII) с т. пл. 113—114° получен также бромированием бутиндиола (XIV) бромом в ледяной уксусной кислоте (ионное присоединение [6]). Реакция идет с тепловым эффектом. Литературные данные [10]: т. пл. 117°. При бромировании бутиндиола (XIV) бромом в смеси хлороформа и четыреххлористого углерода на свету (неионное присоединение [6]) кристаллические продукты реакции не выделены.

Диацетат 2,3-дибромбутен-2-диола-1,4 (XVIII). Получение путем взаимодействия бромноватистой кислоты с диацетатом бутиндиола (XV). К раствору бромноватистой кислоты, полученному, исходя из 50 *г* ацетамида и 106 *г* брома, прилито в течение 10 мин. при охлаждении 30 *г* диацетата (XV) в 40 *мл* ледяной уксусной кислоты. Спустя 5 мин. вначале гомогенный раствор помутнел, а затем выпало масло красного цвета. При этом температура раствора поднялась от 9 до 25°. Для связывания избытка ионов брома к реакционной массе добавлено ~10 *г* сухого гипосульфита до обесцвечивания, и раствор нейтрализован бикарбонатом натрия. Выпавшее при этом почти бесцветное масло (~70 *г*) отделено, растворено в эфире и высушено сульфатом натрия. После разгонки в вакууме получено ~50 *г* (80% от теорет.) диацетата 2,3-дибромбутен-2-диола-1,4 (XVIII) в виде густой, лимонно-желтой жидкости с т. кип. 154—155° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5125, кристаллизующейся при охлаждении в бесцветные кристаллы с т. пл. 60—60,5° (петролейный эфир). Найдено: С 29,38; 29,36; Н 3,09; 3,29; Br 48,38; 48,30%. $C_8H_{10}O_4Br_2$. Вычислено: С 29,11; Н 3,03; Br 48,47%.

Ацетилирование 2, 3-дибромбутен-2 диола-1,4 (XVII) хлористым ацетилом. К 2,5 *г* дибромида (XVII) с т. пл. 113—114° в 40 *мл* эфира (растворяется частично) добавили 5,5 *мл* хлористого ацетила, и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 час. На следующий день бесцветный раствор упарили в вакууме и кристаллизовали из петролейного эфира. При этом получено 2 *г* диацетата (XVIII) с т. пл. 60—60,5, не давшего депрессии температуры плавления с образцом, описанным выше.

1,4-Дихлор-2,3-дибромбутен-2 (XIX). Взаимодействием бромноватистой кислоты с 1,4-дихлорбутином-2 (XVI). К раствору бромноватистой кислоты, приготовленному из 10 *г* ацетамида и 52 *г* брома (см. предыдущие опыты), прилито 15 *г* дихлорбутина в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты (XVI); т. кип. 68° (при

22 *мм*); n_D^{20} 1,5040; получен из бутиндиола (XIV) действием на последний хлористого тионила. Спустя некоторое время выпал кристаллический продукт. На следующий день кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из петролейного эфира. При этом получено 35 *г* 1,4-дихлор-2,3-дибромбутена-2 (XIX) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 59,5—60°, обладающих сильным лакриматорным действием. Найдено: С 16,91; 17,08; Н 1,39; 1,49; Cl+Br 81,30; 81,62%. $C_4H_4Cl_2Br_2$. Вычислено: С 16,98; Н 1,41; Cl+Br 81,61. Литературные данные [10]: т. пл. 58°.

Присоединением брома к 1,4-дихлорбутину (XVI) в четыреххлористом углероде. К раствору 5 *г* дихлорбутина (XVI) в 80 *мл* сухого четыреххлористого углерода дабавили 6,5 *г* брома. Наблюдается слабый тепловой эффект. Спустя 1 час растворитель отогнали в вакууме. Остаток почти полностью закристаллизовался. После перекристаллизации из смеси эфира и петролейного эфира получено 3 *г* кристаллов описанного выше дихлордибромбутена-2 (XIX) с т. пл. 59,5—60°, не давшего депрессии с анализировавшимся образцом. Кроме того, был получен частично кристаллизующийся маточник, который ближе не исследовался.

Бромирование ацетата 1-этинилциклогексанола бромом в водном метиловом спирте. К раствору 25 *г* ацетата 1-этинилциклогексанола [т. кип. 66—67° (3 *мм*), n_D^{21} 1,4667] в 150 *мл* метанола [18] и 20 *мл* воды прилито в течение 30 мин, при перемешивании и охлаждении водой, 45 *г* брома. Реакция идет с тепловым эффектом. Затем окрашенный раствор разбавили водой. При этом выпало тяжелое масло красного цвета, которое постепенно закристаллизовалось. Кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из петролейного эфира. Получено 33 *г* (65% от теорет.) известного [3] ацетата 1-ω-дибромацетилциклогексанола с т. пл. 53—54°, не давшего депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие бромноватистой кислоты с цис- и транс-2-метил-1-этинилциклогексанолами, пропаргиловым спиртом и его ацетатом, бутиндиолом и его диацетатом, а также с 1,4-дихлорбутином-2.
2. Во всех перечисленных выше случаях наблюдается аномальное течение реакции бромноватистой кислоты с тройной связью, приводящее к получению соответствующих непредельных дибромидов, по-видимому транс-конфигурации. Некоторые из этих продуктов получены также бромированием исходных ацетиленовых соединений бромом в неполярных растворителях на свету.
3. Высказано предположение о влиянии соседней окси- и ацетоксигруппы на характер взаимодействия бромноватистой кислоты с тройной связью.
4. При бромировании ацетата 1-этинилциклогексанола бромом в водном метаноле имеет место нормальное присоединение бромноватистой кислоты к тройной связи и с выходом 65% выделен известный ацетат 1-ω-дибромацетилциклогексанола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский. Ж. русск. хим. о-ва **26**, 559 (1894); Н. Витторф, там же **32**, 88 (1900).
2. J. Salomon, T. Reichstein, Helv. chim. acta **30**, 1616 (1947).
3. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии **26**, 1186 (1956).

4. D. Papa, H. Ginsberg, F. Villani, J. Amer. Chem. Soc. **76**, **4441** (1954); L. Coles, W. Linnel, D. Mattisson, A. Shoukri, J. Chem. Soc. **1954**, 2617.
5. R. Buckles, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1157 (1949).
6. Е. А. Шилов, ВХО им. Менделеева, сообщ. 2, 1947, стр. 36. J. Roberts, G. Kimball, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 947 (1937); M. Dewar, J. Chem. Soc. **1946**, 407.
7. H. Sinn, Angew. Chem. **69**, 754 (1957).
8. И. Н. Назаров, А. В. Камерницкий и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии 28, 1458 (1958).
9. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии **28**, 1798 (1958).
10. A. Valêtte, Ann. Chim. (3), 644 (1948); А. А. Круглов, Ж. общ. химии **6**, 925 (1936); А. А. Петров, там же **13**, 331 (1943).
11. Н. А. Прилежаев, Органические перекиси и т. д., Диссертация, 1913.
12. S. Winstein, L. Goodman, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4368 (1954).
13. S. Winstein, L. Goodman, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4373 (1954).
14. L. Smith, S. Skyle, Acta chem. scand. **4**, 39 (1950).
15. I. Nayler, Chem. Ind. **1958**, 863.
16. R. Filler, M. Harnik, E. Jensen, Chem. Ind. **1957**, 1322.
17. L. Henry Ber. **6**, 729 (1873); И. Хейльброн, Словарь органических соединений, И. Л., 1949, т. III, стр. 513.
18. G. Hennion, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1368 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Я. Т. ЭЙДУС, Н. И. ЕРШОВ, К. В. ПУЗИЦКИЙ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 7. О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НАД КАТАЛИЗАТОРОМ ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ — АЛЮМОСИЛИКАТ

Ранее [1] было показано сильно промотирующее действие окиси алюминия на катализатор закись никеля — силикагель (КСК) в реакции полимеризации этилена. В то же время ряд исследованных глин оказался не пригодным в качестве носителя никелевого катализатора в указанной реакции. Представляло интерес испытать в этом отношении синтетические алюмосиликаты.

В литературе описана [2] полимеризация этилена в смеси с водородом при 40° и 20 *атм* над NiO-катализатором, отложенным на синтетическом алюмосиликате крекинга. Конверсия этилена равнялась ~97%; выход полимера, состоявшего на 50% из бутенов, составлял 325 *г/л·час*.

В настоящей работе изучались следующие образцы таблетированных синтетических алюмосиликатов: катализатор Гудри для крекинга (I), аналогичный катализатор для тритинга (II) и отечественный [3] алюмосиликатный катализатор для крекинга (III). Физические свойства и химический состав этих алюмосиликатов приведены ранее [4]. Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [5]. Опыты проводились при 300° с контактами, полученными как осаждением из нитрата никеля, так и пропиткой растворами формиата никеля. Длительность всех опытов при непрерывной работе составляла 5 час. каждый.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осажденные контакты NiO — алюмосиликат (таблетированный). Применялись следующие контакты. Контакт 88 имел в качестве носителя таблетированный алюмосиликат I. Осаждение производилось водным аммиаком из насыщенного раствора нитрата никеля (15 *мл* на 10 *мл* алюмосиликата). Контакт 86 отличался от предыдущего лишь тем, что осаждение производилось поташом.

Результаты, полученные с этими контактами, при времени контактирования 11—12 сек. приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, при работе с контактом 88, приготовленным осаждением аммиаком, получается выход димера в среднем 35,4% от пропущенного и 53,5% от прореагировавшего этилена. За 15 час. работы превращение этилена падает с 80 до 54%; вместе с тем падает и выход высших углеводородов. После регенерации в токе воздуха при 450° контакт работал с почти такой же активностью еще 20 час., причем наблюдались те же закономерности в изменении количества прореагировавшего этилена и в падении выходов жидкого конденсата. Контакт 86, полученный осаждением поташом, был более избирателен к реакции димеризации: выход димера составлял 43,3—30,7% от пропущенного и 63,6—78,8% от прореагировавшего этилена; выход высших углеводородов был меньше, чем в опы-

Таблица 1

Активность осажденных контактов NiO — алюмосиликат (таблетированный)

Номер контакта	Контакт	Номер опыта	Прореагировавший этилен в %	Выход бутилена: в % от пропущенного этилена	Выход бутилена: в % от прореагировавшего этилена	Выход бутилена: в г/л катализатора в час	Выход высших углеводородов в %: от пропущенного этилена	Выход высших углеводородов в %: от прореагировавшего этилена
88	NiO — алюмосиликат (для крекинга), осажденный аммиаком	1—3	80,0—54,0	35,4	53,5	145—136	23,3—10,3	29,1—19,1
88	То же	4*—7	82,0—53,4	32,9	47,5	147—96	26,2—7,5	32,0—14,0
86	NiO — алюмосиликат (для крекинга), осажденный поташом	1—2	68,0—39,0	43,3—30,7	63,6—78,8	200—130	17,5—7,2	25,8—18,5
86	То же	3*	49,4	27,9	56,5	120	12,0	24,3

* Контакт перед этим опытом регенерировался в токе воздуха при 450° в течение 5 час.

тах с контактом 88. Однако контакт 86 после регенерации терял свою селективность. Интересно отметить, что на свежем контакте и непосредственно после регенерации выход высших углеводородов был больше, чем в последующих опытах.

Пропиточные контакты NiO-алюмосиликат (таблетированный). Контакт 77 имел в качестве носителя алюмосиликат I. Пропитка производилась кипящим 1%-ным раствором формиата никеля. Контакт 100 отличался от предыдущего лишь тем, что носителем в нем служил алюмосиликат II. Контакты 107 и 200 были идентичны с предыдущим, но в качестве носителя имели таблетированный алюмосиликат III, а в аналогичном контакте 99 таблетки алюмосиликата III предварительно растирались в порошок. В опытах с контактом 200 время контактирования составляло 6 сек., а при работе с остальными 11—12 сек.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, контакт 77 отличается хорошей регенерируемостью, но низкой избирательностью в отношении димеризации этилена. Контакт 100 также хорошо регенерировался. По мере продолжительности работы избирательность действия этого контакта возрастала. Контакт 107 оказался менее активным, плохо регенерируемым и мало селективным. Результаты, полученные при работе с контактом 99, показывают, что применение носителя в виде порошка приводит к снижению активности и стойкости. Сравнение результатов работы контактов 107 и 200 показывает, что с сокращением вдвое времени контактирования общее превращение этилена уменьшается более чем в два раза, но вместе с тем возрастает выход димера от прореагировавшего этилена, т. е. увеличивается избирательность действия контакта в отношении димеризации. Однако после второй регенерации избирательность резко снизилась.

Пропиточный катализатор был испытан в длительной работе с перерывами на ночь с рециркуляцией

Таблица 2

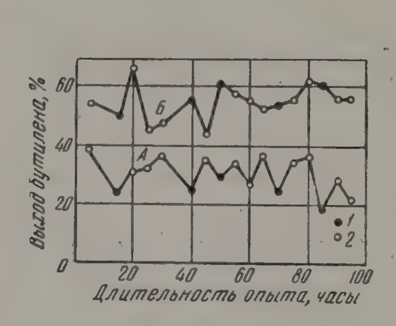
Активность пропиточных контактов NiO — алюмосиликат (таблетированный)

Номер контакта	Носитель	Номер спыта	Прореагировавший этилен в %	Выход бутилена			Выход высших углеводородов в %	
				в % от пропущенного этилена	в % от прореагировавшего этилена	в г/л катализатора в *час*	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
77	Алюмосиликат (для крекинга)	1—3	77,0—54,2	41,0—23,6	58,8—43,5	137—70	26,7—14,0	34,8—25,1
77	То же	4*	70,4	31,9	45,3	114	20,0	28,5
100	Алюмосиликат (для тритинга)	1—3	89,0—47,0	21,6—39,2	24,2—72,6	81—197	35,2—11,2	39,3—22,6
100	То же	4*—6	76,0—58,1	40,0—35,8	52,6—61,0	151—137	24,6—9,0	32,4—15,4
100	» »	7*—9	69,7—42,9	37,8—22,4	54,3—59,2	140—89	21,2—5,0	30,5—13,5
107	Алюмосиликат (отечественный)	1—2	66,7—45,4	35,4—26,3	53,9—57,9	144—100	20,7—7,8	31,0—17,2
107	То же	3*	29,2	20,7	70,8	88	6,3	21,6
107	» »	4*	35,7	17,2	48,3	79	8,1	23,8
107	» »	5*	26,1	15,5	59,5	79	4,4	16,9
99	То же (порошок)	1—2	49,7—20,9	29,3—5,3	58,8—25,4	128—21	5,1—2,1	10,2—10,1
99	» »	3*	12,0	5,0	41,6	25	2,0	16,6
200	Алюмосиликат (отечественный)	1—2	28,9—19,3	20,4—13,7	70,3—71,0	162—108	5,5—2,8	19,2—14,6
200	То же	3*	7,7	7,6	98,5	59	1,1	13,8
200	» »	4*—5	26,8—6,9	12,4—2,8	46,6—41,0	82—22	4,2—0,7	15,8—9,9

* Контакт перед этим спытом регенерировался в токе воздуха при 450° в течение 5 час.

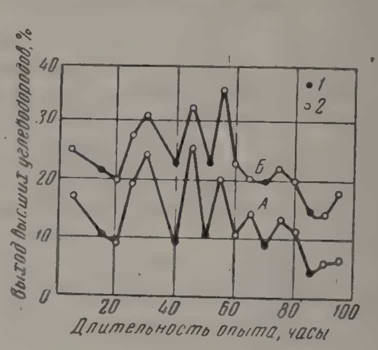
этилена, а также в длительной круглосуточной работе. Все эти опыты проводились при времени контактирования 9—12 сек.

Работа с перерывами между опытами. Применялся контакт 76, подобный контакту 77, с той лишь разницей, что пропитка алюмосиликата производилась насыщенным раствором формиата никеля. Полученные результаты приведены на фиг. 1 и 2. За 95 час. было проведено 11 регенераций. За весь рабочий период было пропущено 365 *л* этилена, причем



Фиг. 1. Выход бутилена при длительной работе контакта NiO — алюмосиликат (таблетированный) (контакт 76):

1 — опыт, перед которым контакт не регенерировался; *2* — опыт, перед которым контакт регенерировался; *А* — выход в % от пропущенного этилена; *Б* — то же в % от прореагировавшего этилена



Фиг. 2. Выход высших углеводородов при длительной работе контакта NiO — алюмосиликат (таблетированный) (контакт 76):

1 — опыт, перед которым контакт не регенерировался; *2* — опыт, перед которым контакт регенерировался; *А* — выход в % от пропущенного этилена; *Б* — то же в % от прореагировавшего этилена

последний прореагировал в среднем на 52,5%. Средний выход димера составляет 32,7% от пропущенного и 58% от прореагировавшего этилена. Выход высших углеводородов составляет соответственно 13,5 и 22,9%. В основном примерно за 100 час. контакт сохранил свою активность и после одиннадцатой регенерации.

Опыты с рециркуляцией газа. В этой серии опытов применялся контакт 135, подобный контакту 77. Результаты, полученные с этим контактом, приведены в табл. 3. За 50 час. было пропущено 99,3 *л* 99%-ного

Таблица 3

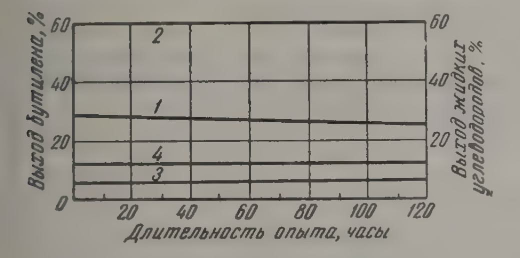
Опыты с рециркуляцией газа

Номер опыта	Исходный газ в *л*		Контракция в %	Выход бутилена			Выход высших углеводородов в %	
	свежий	возвращающийся в реакцию		в % от пропущенного этилена	в % от прореагировавшего этилена	в *г/л* катализатора в час	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
1	19,1	0,0	75,3	37,6	50,0	180	22,9	30,4
2	15,3	4,7	54,2	27,3	50,3	130	5,4	10,0
3	12,5	6,4	49,2	31,7	64,4	150	6,3	12,8
4*	9,7	9,6	62,7	37,3	59,4	180	8,6	13,7
5	12,1	7,2	36,7	20,7	56,3	100	5,9	16,0
6*	6,8	12,2	50,0	25,2	50,4	140	11,3	22,6
7	9,4	9,5	32,6	15,8	52,4	75	4,4	14,6
8*	5,9	13,2	47,1	25,1	53,2	120	12,0	25,4
9	8,9	10,1	26,3	15,7	59,7	75	3,5	13,3
10**	0,0	14,0	36,0	17,6	49,0	60	8,2	22,8
11***	0,0	8,7	16,6	9,5	57,0	20	—	—

* Контакт перед этим опытом регенерировался в токе воздуха при 450° в течение 5 час.
** Опыт 10 длился 3,5 час.
*** Опыт 11 длился 2,3 часа.

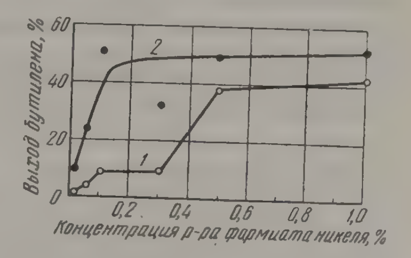
этилена; получено 10,5 *л* состава 73,1% C_2H_4, 1,8% CO, 3,5% H_2 и 21,6% $(C_nH_{2n+2}+N_2)$. Этилен прореагировал на 88,8%. Получено димера в среднем 49,9% от пропущенного и 54,5% от прореагировавшего этилена. Выход высших углеводородов составляет соответственно 16,6 и 18,1%. За весь рабочий период контакт регенерировался 3 раза.

Непрерывное ведение процесса. В этих опытах, которые велись круглосуточно, применялся контакт 133, во всем подобный контакту 135. Полученные результаты приведены на фиг. 3.



Фиг. 3. Выход бутилена и высших углеводородов при непрерывной работе (контакт 133):

1 — выход бутилена в % от пропущенного этилена; *2* — то же в % от прореагировавшего этилена; *3* — выход высших углеводородов в % от пропущенного этилена; *4* — то же в % от прореагировавшего этилена



Фиг. 4. Влияние концентрации раствора формиата никеля на активность контакта:

1 — выход бутилена в % от пропущенного этилена; *2* — то же в % от прореагировавшего этилена

За 108,5 час. было пропущено 413,4 *л* этилена. Средняя контракция газа была 44,2%. Выход димера составил 27% от пропущенного и 61,1% от прореагировавшего этилена. Высших углеводородов получено 6,0% от пропущенного и 13,5% от прореагировавшего этилена.

Влияние концентрации растворов соли никеля на свойства пропиточного катализатора. Как известно, условия приготовления катализаторов сильно влияют на их активность. Это относится часто и к концентрациям тех растворов, которые применяются для приготовления катализатора. Интересно было определить влияние концентрации раствора муравьинокислого никеля, которым пропитывается носитель. В этих опытах применялся таблетированный алюмосиликат I. Были взяты 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 и 1%-ные растворы. Длина слоя контактов 16 *см*. Полученные результаты приведены на фиг. 4. Оказалось, что в пределах исследованных концентраций раствора формиата никеля 0,01—1,0% активность и производительность контакта возрастают с ростом указанной концентрации. При концентрациях ниже 0,5% контакты получаются малоактивные и малопроизводительные. Только при концентрациях 0,5% и выше активность и производительность возрастают.

Для изучения активности алюмосиликата в реакции полимеризации этилена применялся контакт 89, представлявший собой таблетированный алюмосиликат I. Контакт оказался совершенно не активным в реакции полимеризации этилена.

Для исследования замены Ni в контакте закись никеля — алюмосиликат (таблетированный) на Co, Fe и Cu применялись: контакт Co — алюмосиликат, осажденный из нитрата кобальта аммиаком, контакт Fe — алюмосиликат, пропиточный нитратный, и контакт Cu — алюмосиликат, пропиточный, формиатный. В качестве носителя применялся алюмосиликат I. Длина слоя равнялась 18 *см*. Все контакты оказались совершенно не активными. Ни димера, ни полимера на них получено не было. Таким образом, при замене никеля на железо, кобальт или медь получаются контакты, не активные в реакции полимеризации этилена.

Для оценки влияния обработки алюмосиликата щелочью на свой-

ства контакта NiO — алюмосиликат применялся контакт 119, пропиточный, формиатный, имевший в качестве носителя алюмосиликат I, предварительно обработанный кипящим 2%-ным раствором едкого кали. Контакт был совершенно не активен в реакции полимеризации этилена. Это хорошо согласуется с представлением об активности ионов водорода в структуре алюмосиликатов.

Из рассмотрения полученных в работе результатов видно, что контакт NiO — алюмосиликат (таблетированный) отличается высокой полимеризующей способностью, вследствие чего селективность действия в отношении димеризации снижена по сравнению с NiO — Al_2O_3 — силикагель (КСК)-контактом, в котором алюмосиликатной фазы значительно меньше. Алюмосиликат, обладающий активностью в реакции полимеризации пропилена [6] и бутена [7], не проявил ее в отношении той же реакции для этилена, но при введении NiO он стал активным и в этой реакции. Введение же окислов Co, Cu или Fe, однако, не приводит к этому. Это тем более заслуживает внимания, что катализатор Co — уголь [8] является активным в димеризации этилена. Представление о том, что алюмосиликат является активным компонентом катализатора, а не инертным носителем, развитое в предыдущем сообщении [1], а также о том, что здесь имеет место сложная разновидность кислотного катализа, подтверждается тем, что щелочь полностью дезактивирует NiO — алюмосиликат-контакт.

ВЫВОДЫ

1. Контакты закись никеля — синтетический алюмосиликат (таблетированный), полученные методом осаждения или пропитки, проявляют значительную активность в реакции полимеризации этилена при 300° и атмосферном давлении. Алюмосиликат сам по себе не является катализатором указанной реакции.

2. При замене в контакте закись никеля — алюмосиликат никеля на железо, кобальт или медь получаются катализаторы, не активные в реакции полимеризации этилена.

3. Алюмосиликат, обработанный раствором щелочи, не пригоден как носитель закиси никеля, что хорошо согласуется с представлением об активности ионов водорода в алюмосиликате.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.VII.1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 115.
2. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark. Industr. and Engng. Chem. **47**, 752 (1955).
3. Л. И. Пигузова, Химия и технология топлив и масел, № 6, 43 (1956).
4. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955.
5. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 111.
6. F. H. Gayer, Industr. and Engng. Chem. **25**, 122 (1933).
7. Я. Т. Эйдус и И. В. Гусева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2195.
8. H. A. Cheney, S. H. Mc. Allister, E. B. Fountain, J. Anderson, W. M. Peterson, Industr. and Engng. Chem. **42**, 2580 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Н. И. ШУЙКИН и Е. Д. ТУЛУПОВА

ВЫСОКОАКТИВНЫЙ НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНОВОГО ЦИКЛА

Со времени первых классических исследований Сабатье и Сандерана [1] никель по праву считается одним из лучших катализаторов гидрогенизации в ряду неблагородных металлов. За период своего развития теория и практика гетерогенного катализа дали много образцов активных никелевых катализаторов гидрогенизации различных органических соединений, в том числе и ароматических. Однако, если никель является хорошим катализатором для гидрирования ароматического ядра в газовой фазе, то при проведении обратной реакции — дегидрогенизации гексаметиленового цикла — он ведет себя крайне своеобразно. Так, например, известен целый ряд никелевых катализаторов, всегда проявляющих высокую активность при реакции гидрирования бензольного ядра и в то же время не способных эффективно проводить дегидрогенизацию гидроароматических углеводородов при 300°. Сюда относятся: а) катализаторы, полученные осаждением растворами соды или поташа растворов солей никеля и алюминия, предназначающегося для одновременного образования носителя [2]; б) катализаторы, приготовленные пропитыванием носителя (асбест) концентрированным раствором азотнокислого никеля и последующим просушиванием и легким прокаливанием [3]; в) катализаторы Ренея, полученные из сплавов никеля с алюминием или цинком [4].

Как известно еще из работ Сабатье, Майля и Сандерана [5], чистый никель (без носителя), восстановленный из закиси, также не пригоден для целей дегидрогенизации гексаметиленового цикла по той причине, что, начиная с 270°, он приобретает резко выраженный агрессивный характер. К группе катализаторов, активно проводящих реакции гидрирования, но не способных ускорять дегидрогенизацию, следует отнести также никель на окиси алюминия, описанный Пфаффом и Брунком [6].

До сего времени по существу единственным никелевым катализатором дегидрогенизации является катализатор, предложенный Зелинским и Комаревским [7]; он представляет собой никель, отложенный на окиси алюминия. От катализатора Пфаффа и Брунка этот катализатор отличается тем, что при его приготовлении к соединенному осадку гидрата закиси никеля и гидроокиси алюминия добавляется в готовом виде порция окиси алюминия, содержащей остаток гидратной воды, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Таким образом, мелкодисперсный никель, образующийся после восстановления «сырого» катализатора, оказывается распределенным на неоднородном носителе: водной окиси алюминия, образовавшейся из свежеосажденной гидроокиси, и окиси алюминия, введенной в катализатор (в виде небольших кусочков) уже после осаждения ингредиентов катализатора.

Как показывают данные самих авторов [7], а также исследования одного из нас с Зелинским [8] и Баландиным [9], этот катализатор во мно-

гих случаях проявляет высокую активность при проведении реакции дегидрогенизации гексаметиленового цикла. Однако следует отметить, что предложенная Зелинским и Комаревским методика приготовления данного катализатора не обеспечивает получения его с определенными, всегда воспроизводимыми свойствами, в чем нам приходилось неоднократно убеждаться при изучении серии катализаторов этого типа [10]. Отсутствие воспроизводимости свойств у катализатора, полученного по методу Зелинского и Комаревского, показано в настоящей работе на примере двух образцов никель-глиноземного катализатора 4 и 5. Будучи приготовлены в идентичных условиях по прописи Зелинского и Комаревского и восстановлены в строго одинаковых условиях электролитическим водородом, эти катализаторы резко отличались между собой по способности проводить реакцию дегидрогенизации циклогексана. При этом катализатор 4 оказался мало активным. Такое же резкое различие в свойствах трех образцов аналогичного катализатора наблюдал и Рубинштейн [11], определявший дисперсность никеля в этих образцах, равную соответственно 102 Å (катализатор 6), 85,5 Å (катализатор 5) и 73 Å (катализатор 4). При этом, на основании изотерм активность — дисперсность, им было показано, что только два образца (12 и 13) приближаются по своей дисперсности к оптимуму, расположенному в области, порядка 75—80 Å.

Методика приготовления катализатора Зелинского и Комаревского содержит, кроме того, и некоторые существенные неточности. К таковым следует отнести огромный избыток никеля (145 *г*), который после предварительного переведения его в нитрат берется для приготовления катализатора, учитывая при этом, что нитрата алюминия, содержащего 9 молекул кристаллизационной воды, вводится в реакцию осаждения всего 175 *г*. Подсчет показывает, что только 13,7 *г* (т. е. 9,5%) никеля может быть осаждено (из раствора нитрата) в виде гидрата закиси в условиях, описанных авторами. Отсюда ясно также, что при наличии в реакционной смеси, полученной после осаждения, избытка азотнокислого никеля нет надобности в рекомендованной авторами обработке ее углекислым газом. Из сказанного следует, что до сего времени пока еще не найдено никелевого катализатора дегидрогенизации гексаметиленового цикла, обладающего воспроизводимыми свойствами. Некоторые данные по выяснению влияния отдельных факторов (природа носителя, характер осадителя и наличие посторонних примесей), действующих на активность и устойчивость никелевых катализаторов дегидрогенизации, были получены Гавердовской [12].

Поставив перед собой задачу нахождения условий получения активного и устойчивого дегидрирующего катализатора, обладающего воспроизводимыми свойствами, мы решили проследить за рядом факторов, действующих в процессе приготовления катализаторов и оказывающих решающее влияние на их способность проводить дегидрогенизацию. Предпринятое нами исследование [10] показало, что и в данном случае такие факторы, как состав исходных солей, химическая природа осадителей, характер и условия осаждения, оказывают существенное влияние на формирование структуры и свойств катализаторов. Комбинированием указанных факторов в различных условиях нам и удалось получить такие осадки гидрата закиси никеля, восстановление которых водородом при определенном температурном режиме давало высокоактивный дегидрирующий катализатор, в котором никель, по-видимому, обладает оптимальной дисперсностью. Последняя же на основании наблюдений Рубинштейна [11] в свою очередь является одним из существенных факторов, определяющих активность катализатора в различных реакциях, а также его специфичность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование дегидрирующей активности и устойчивости полученных нами образцов никель-глиноземного катализатора проводилось в условиях дегидрогенизации циклогексана, отдельных образцов гептановометилциклогексановой фракции майкопского и цельного сураханского бензинов прямой гонки. Выделенные нами узкие фракции бензинов обладали следующими свойствами.

Фракция I с т. кип. 98—103° сураханского бензина имела n_D^{20} 1,4152; d_4^{20}0,7530 и содержала 3 об.% толуола.

Фракция II с т. кип. 97—103° майкопского бензина имела n_D^{20}1,4170 и d_4^{20}0,7480; она содержала 12 об.% толуола.

Фракция III с т. кип. 98—102° краснодарского бензина, марки «Товарная калоша», характеризовалась n_D^{20} 1,4150; d_4^{20}0,7475 и содержала лишь следы ароматических углеводородов. Цельный сураханский бензин кипел в пределах 72—134° и характеризовался n_D^{20} 1,4140 и d_4^{20} 7490; он содержал ~2 об.% ароматических углеводородов. Непредельные соединения во всех образцах отсутствовали (проба Байера). Циклогексан кипел при 80,8° (760 *мм*) и имел n_D^{20}1,4264 и d_4^{20}0,7780.

Катализаторы. Катализаторы 4 и 5 были приготовлены, точно следуя методике Зелинского и Комаревского [7]. Катализаторы 6 и 8 приготовлялись совместным осаждением гидратов закиси никеля и гидроокиси алюминия из растворов нитратов никеля и алюминия раствором едкого натра по нижеследующей упрощенной и усовершенствованной нами методике.

Метод приготовления никель-глиноземного катализатора дегидрогенизации шестичленных цикланов. К молярному раствору азотнокислого алюминия прибавлялся при перемешивании механической мешалкой 30%-ный свежеприготовленный раствор едкого натра, количество которого было рассчитано на образование гидратов закиси никеля и окиси алюминия. При этом выпавшая вначале гидроокись алюминия переходила в раствор в виде алюмината. К этому раствору постепенно, из капельной воронки, при энергичном перемешивании, прибавлялся молярный раствор азотнокислого никеля, взятого по расчету в небольшом избытке. Операция осаждения проводилась при комнатной температуре и заканчивалась при наличии в реакционной среде некоторого избытка ионов никеля (положительная реакция с диметилглиоксимом). После прибавления азотнокислого никеля перемешивание продолжалось в течение 30 мин. В случае, если после этого ионов никеля не обнаруживалось, к взвеси осадка гидроокисей прибавлялся раствор небольшого количества (2—3 *г*) нитрата никеля. Полученный осадок промывался посредством декантации чистой водопроводной водой до отрицательной реакции на NO_3' в пробе с дифениламином. Для трех последних промывок использовалась дистиллированная вода. Отмытый катализатор фильтровался на воронке Бюхнера, формовался в виде червячков и затем высушивался при 125° в сушильном шкафу до постоянного веса. Таким путем нами были приготовлены образцы катализаторов, содержащие 50% Ni (катализатор 6) и 30% Ni (катализатор 8).

Предлагаемая методика получения активного дегидрирующего катализатора отличается от методики Зелинского и Комаревского следующим: 1) устраняется непроизводительная потеря большого количества нитрата никеля, несмотря на то, что осаждение гидрата закиси никеля и гидроокиси алюминия заканчивается при обязательном наличии в реакционной смеси некоторого избытка ионов никеля; 2) вся окись алюминия (носитель) берется в свежеосажденном виде; 3) обработка реакционной смеси углекислым газом не производится за ненадобностью; 4) растворы исходных солей (нитратов) берутся в определенной кон-

центрации (1 *М*); 5) основная отмывка катализатора от ионов NO_3 производится водопроводной водой.

Условия проведения опытов. Высушенные и сформованные катализаторы восстанавливались в стеклянной трубке электролитическим водородом при постепенном повышении температуры до 350° [9]. Восстановление при этой температуре продолжалось 16 час. Опыты дегидрогенизации проводились в той же стеклянной трубке «пирекс» с внутренним диаметром 24 *мм*, помещенной в трубчатую электропечь с автоматической регулировкой. Объем восстановленного катализатора обычно составлял 150 *мл*. Температура трубки поддерживалась на уровне 300±5°. Циклогексан вводился из автоматической бюретки порциями по 5 *мл*, а бензиновые фракции — по 75 *мл* с объемной скоростью 0,4 час$^{-1}$ (что соответствовало 1 *мл* в 1 мин.) в слабом токе водорода.

Таблица 1

Первоначальная активность никель-глиноземных катализаторов при дегидрогенизации циклогексана при 300° с объемной скоростью 0,4 час$^{-1}$

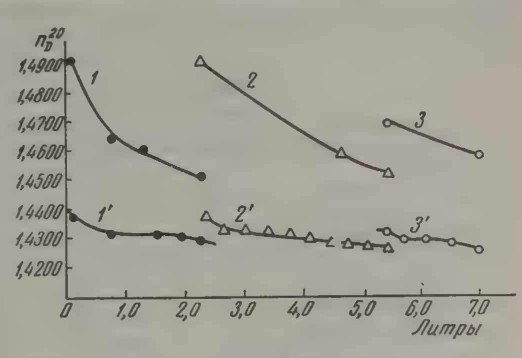
Номер катализатора	Катализатор	n_D^{20} катализата	Степень превращения в бензол в %
4	$Ni—Al_2O_3$ по Зелинскому и Комаревскому (56% Ni)	1,4554	48,2
5	То же	1,4907	90,0
6	50% Ni + 50% Al_2O_3 по усовершенствованной нами методике	1,4939	93,4
8	30% Ni + 70% Al_2O_3 по усовершенствованной нами методике	1,4975	97,0

Таблица 2

Продолжительность работы катализаторов 4 и 5 при дегидрогенизации гептаново-метилциклогексановых фракций сураханского и майкопского бензина

Номер катализатора	Дегидрируемое вещество	Время от начала работы в мин.	Свойства катализатов: n_D^{20}	Свойства катализатов: глубина превращения циклогексана в бензол в %	Свойства катализатов: содержание толуола в об. %
4	Циклогексан	5	1,4775	75,8	—
	Фр. 98—103° сураханского бензина	115	1,4318	—	25,0
	То же	192	1,4267	—	18,0
	Циклогексан	197	1,4546	47,4	—
	Всего	3 час. 17 мин.			
5	Циклогексан	5	1,4907	90,0	—
	Фр. 97—103° майкопского бензина	750	1,4383	—	42,0
	Циклогексан	755	1,4633	58,6	—
	Фр. 97—103° майкопского бензина	1275	1,4269	—	28,0
	Циклогексан	1280	1,4600	54,8	—
	Фр. 97—103° майкопского бензина	2250	1,4260	—	26,0
	Циклогексан	2250	1,4517	43,4	—
	I регенерация				
	Циклогексан	2250	1,4900	89,2	—
	Фр. 97—103° майкопского бензина	2335	1,4375	—	45,0
	Фр. 97—103° майкопского бензола	4875	1,4302	—	32,0
	Циклогексан	4880	1,4585	53,6	—
	Фр. 97—103° майкопского бензола	5400	1,4270	—	28,0
	Циклогексан	—	1,4517	43,4	—
	II регенерация				
	Циклогексан	5405	1,4693	67,0	—
	Фр. 97—103° майкопского бензина	7000	1,4260	—	26,5
	Циклогексан	7005	1,4575	51,3	—
	Всего	116 час. 45 мин.			

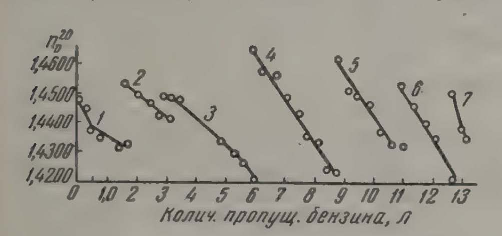
Катализат собирался в приемнике, охлаждаемом льдом. Активность катализаторов периодически контролировалась проведением над ними циклогексана до и после проведения опытов с бензиновыми фракциями и определением степени дегидрогенизации циклогексана по коэффициенту лучепреломления катализата [13]. Содержание ароматических углеводородов в катализатах гептаново-метилциклогексановых фракций определялось сернокислотным методом. Результаты определения дегидрирующей активности приготовленных катализаторов по циклогексану приведены в табл. 1. Продолжительность работы катализаторов между регенерациями в условиях дегидрогенизации гептаново-метилциклогексановых фракций, а также цельного сураханского бензина показана в табл. 2 и 3 и на фиг. 1—3. Регенерация in situ утомившихся катализаторов достигалась продуванием воздуха при 300° в течение 3 час. с последующим 6-часовым восстановлением водородом при 300°.



Фиг. 1. Изменение активности катализатора 5 по циклогексану и бензину в зависимости от количества ароматизированного бензина:

1 и 1' — катализаты циклогексана и фракция бензина до регенерации катализатора; 2 и 2' — катализаты циклогексана и фракция бензина после первой регенерации катализатора; 3 и 3' — катализаты циклогексана и фракция бензина после второй регенерации

Из данных табл. 1 видно, что катализаторы 6 и 8, полученные по усовершенствованной нами методике, обладали более высокой дегидрирующей активностью по сравнению с образцами катализатора Зелинского и Комаревского; они проявили также и более высокую устойчивость (табл. 3). Особенно высокоустойчивым оказался 30%-ный никель-глиноземный катализатор, испытание которого проводилось не только в условиях дегидрогенизации узких бензиновых фракций, но и на более сложной углеводородной смеси — на цельном сураханском бензине. В этих условиях он оказался способным проводить дегидрогенизацию в течение 249 час. без регенерации.



Фиг. 2. Изменение активности катализатора 6 в зависимости от количества ароматизированного бензина:

1 — катализаты бензина до регенерации катализатора; 2 — катализаты бензина после первой регенерации катализатора; 3 — катализаты бензина после второй регенерации катализатора; 4 — катализаты бензина после третьей регенерации катализатора; 5 — катализаты бензина после четвертой регенерации катализатора; 6 — катализаты бензина после пятой регенерации катализатора; 7 — катализаты бензина после шестой регенерации катализатора

При рассмотрении результатов, приведенных в табл. 2, видно, что катализаторы 4 и 5, приготовленные по Зелинскому и Комаревскому, обладали различной дегидрирующей способностью и устойчивостью. Катализатор 5 оказался значительно более активным и устойчивым по сравнению с катализатором 4 при ароматизации гептаново-метилциклогексановой фракции в одинаковых условиях. Однако после того, как в присутствии катализатора 5 было ароматизировано 2245 *мл* гептаново-метилциклогексановой фракции и 10 *мл* циклогексана, активность его значительно снизилась, что характеризовалось снижением степени дегидрогенизации циклогексана в бензол с 90 до 43,4%. После первой регенерации активность катализатора повысилась почти до первоначального уровня. Степень дегидрогенизации циклогексана в бензол состав-

Таблица 3

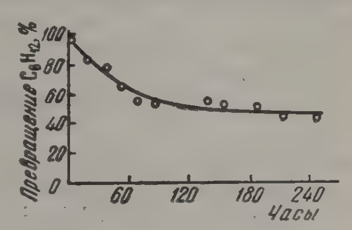
Продолжительность работы катализаторов 6 и 8 при дегидрогенизации гептаново-метилциклогексановых фракций различных бензинов и цельного сураханского бензина

Номер катализатора	Дегидрируемое вещество	Время от начала работы в мин.	Свойства катализатов		
			n_D^{20}	глубина превращения циклогексана в бензол в %	содержание толуола в об. %
6	Циклогексан	5	1,4939	93,4	—
	Фр. 98—103° сураханского бензина	1000	1,4350	—	32,5
	То же	1650	1,4330	—	30,0
	Циклогексан	1655	1,4665	63,2	—
	I регенерация				
	Циклогексан	1660	1,4930	92,6	—
	Фр. 98—103° сураханского бензина	3000	1,4435	—	42,0
	Циклогексан	3005	1,4620	57,5	—
	II регенерация				
	Циклогексан	3010	1,4920	91,0	—
	Фр. 98—103° сураханского бензина	3750	1,4385	—	36,5
	То же	5925	1,4210	—	29,0
	Циклогексан	5930	1,4448	32,5	—
	III регенерация				
	Циклогексан	5935	1,4915	90,8	—
	Фр. 98—102° бензина марки «Товарная калоша»	6675	1,4559	—	58,0
	То же	7425	1,4431	—	42,0
	» »	8775	1,4230	—	16,0
	Циклогексан	8780	1,4370	19,7	—
	IV регенерация				
	Циклогексан	8785	1,4906	90,0	—
	Фр. 98—102° марки «Товарная калоша»	9525	1,4494	—	51,5
	Циклогексан	9530	1,4661	62,3	—
	Фр. 98—102° марки «Товарная калоша»	10950	1,4375	—	36,0
	Циклогексан	10955	1,4475	36,4	—
	V регенерация				
	Циклогексан	10960	1,4783	76,8	—
	Фр. 98—102° марки «Товарная калоша»	11700	1,4400	—	42,0
	Циклогексан	11705	1,4690	66,2	—
	Фр. 98—103° марки «Товарная калоша»	12750	1,4205	—	15,0
	Циклогексан	12755	1,4594	54,0	—
	VI регенерация				
	Циклогексан	12760	1,4740	72,0	—
	Фр. 98—102° марки «Товарная калоша»	13200	1,4363	—	30,0
	Циклогексан	13205	1,4640	59,7	—
	Всего	220 час. 5 мин.			
8	Циклогексан	5	1,4975	97,0	—
	Фр. 98—103° сураханского бензина	75	1,4450	—	43,5
	Цельный сураханский бензин	2145	1,4405	—	
	Циклогексан	2150	1,4775	76,0	—
	Цельный сураханский бензин	8340	1,4350	—	—
	Циклогексан	8345	1,4578	51,8	—
	Цельный сураханский бензин	10400	1,4340	—	—
	Циклогексан	10405	1,4525	44,4	—
	Цельный сураханский бензин	14965	1,4300	—	—
	Циклогексан	14970	1,4523	44,2	—
	Всего	249 час. 30 мин.			

ляла при этом 89,2%. Количество ароматизированной фракции (97—103°) майкопского бензина составляло 3145 *мл*. Содержание толуола в полученных катализатах снижалось постепенно с 45 до 28%. Однако повторная регенерация уже не дала положительного результата. Степень превращения циклогексана в бензол в первом контрольном опыте составляла лишь 67,0%, а после ароматизации еще 1600 *мл* бензиновой фракции степень превращения циклогексана в бензол снизилась до

51,3%. При этом содержание толуола в катализате бензиновой фракции не превышало 26,5 об.%. Изменение активности катализатора 5 во времени при ароматизации фракции с т. кип. 97—103° майкопского бензина показано на фиг. 1.

Данные табл. 3 показывают, что катализаторы 6 и 8, приготовленные по усовершенствованной методике, оказались способными эффективно проводить дегидрогенизацию гептаново-метилциклогексановых фракций и цельного сураханского бензина (катализатор 8) в течение длительного времени. Катализатор 6 проводил процесс в течение 220 час.; за этот период работы он подвергался регенерации шесть раз. В результате дегидрогенизации фракции 98—103° сураханского бензина содержание толуола в ней удалось повысить с 2 до 29—42 об.%, а в катализатах фракции 98—102° марки «Товарная калоша», содержащей лишь следы толуола, количество последнего достигало от 30 до 58 об.%. Катализатор 8, содержащий 30% никеля, оказался способным проводить ароматизацию даже цельного сураханского бензина в условиях круглосуточной работы в течение 249 час. При этом в течение всего периода работы он не подвергался регенерации. Соединенный катализат цельного сураханского бензина обладал следующими свойствами: пределы выкипания 77—144°; n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,7780; он содержал 36 об.% ароматических углеводородов и имел октановое число с 4 *мл* Р-9-95,2. Октановые числа неароматизированного бензина характеризовались 75,2 в чистом виде и 92,7 с 4 *мл* Р-9. Сортность бензина, определенная по методу 3-С, повысилась в результате ароматизации с 122 до 160. Изменение активности катализаторов 6 и 8 при ароматизации узких фракций сураханского и краснодарского (марки «Товарная калоша») бензинов приводится на фиг. 2 и 3.



Фиг. 3. Изменение активности катализатора 8 по циклогексану при ароматизации цельного сураханского бензина

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования влияния условий приготовления никель-глиноземных катализаторов на их дегидрирующую активность предложен метод приготовления активного и устойчивого катализатора дегидрогенизации шестичленных цикланов, обладающего воспроизводимостью.

2. Наличие некоторого избытка ионов никеля в реакционной среде по окончании осаждения гидрата закиси никеля и гидроокиси аюминия является необходимым фактором для получения активной формы никель-глиноземного катализатора дегидрогенизации.

3. На примерах дегидрогенизации циклогексана, гептаново-метилциклогексановых фракций сураханского и майкопского бензинов и образца цельного сураханского бензина показано, что полученные по усовершенствованной методике катализаторы могут успешно применяться для дегидрогенизации как узких бензиновых фракций, так и цельных бензинов в лабораторной практике.

4. Приготовленный тем же усовершенствованным методом 30%-ный никель-глиноземный катализатор сохраняет высокую активность в течение длительного времени (249 час.) при ароматизации цельного сураханского бензина без регенерации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, J. Senderens, Compt. rend. **132**, 210, 566, 1254 (1901).
2. А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн, Ж. физ. химии **6**, 589 (1935); А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1938**, 823; **1940**, 136.
3. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Ber. **58**, 1302 (1925).
4. А. Баг, Т. Егупов и Д. Волокитин, Пром. орган. химии **2**, 141 (1936).
5. P. Sabatier, A. Mailhe, Compt. rend. **137**, 240 (1903); P. Sabatier, J. Sanderens, Ann. Chim. Phys. (8) **4**, 336, 361, 364 (1905).
6. J. K. Pfaff, R. Brunck, Ber. **55**, 2463 (1923).
7. Н. Д. Зелинский и В. И. Комаревский, Ber. **57**, 667 (1924).
8. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, Ж общ. химии **4**, 903 (1934); Изв. АН СССР. Отд. мат. естеств. наук **1935**, 230; Ж. прикл. химии **9**, 260 (1936).
9. А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин, Ж. физ. химии **5**, 707 (1934); Acta phys. chem. **1**, 200 (1934).
10. Н. И. Шуйкин, Исследование в области каталитической ароматизации бензинов, Диссертация, Москва — Казань, 1942, стр. 277, 338.
11. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР Отд. хим. н. **1940**, 136,
12. М. В. Гавердовская, Ж. прикл. химии, **12**, 497 (1935).
13 Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ж. русск. хим. о-ва, **58**, 1309 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

А. Д. ПЕТРОВ, Г. И. НИКИШИН и В. Д. ВОРОБЬЕВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПАРАДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Зависимость поверхностно-активных свойств и моющей эффективности моноалкилбензолсульфонатов натрия от длины и структуры алкильного радикала изучена достаточно хорошо [1]. Синтез алкилбензолов и, в частности, додецилбензолов, как обладающих оптимальной длиной цепочки для проявления максимального моющего действия, также описан в ряде статей [2].

Настоящая работа посвящена синтезу индивидуальных форм *p*-диалкилбензолов с целью дальнейшего изучения поверхностно-активных свойств натриевых солей сульфокислот, приготовленных из этих соединений. Постановка подобной задачи объясняется необходимостью выяснения вопроса, в какой степени моющая эффективность диалкилбензосульфонатов отличается от таковой моноалкилбензолсульфонатов, имеющих одинаковое число углеродных атомов. Это тем более важно потому, что амилены, являющиеся побочным продуктом в производстве крекинг-бензина, уже начинают использоваться для алкилирования бензола с целью получения моющего средства — так называемого азолята, который, по-видимому, представляет собой смесь децил- и диамилбензолсульфонатов. Имеется и другое направление использования амиленов для этой же цели — амилены димеризуют в децилены, при алкилировании бензола которыми и последующего сульфирования получают децилбензолсульфонат (сульфонол НП-2) также в смеси с диизоамилбензолсульфонатами ввиду легкой деполимеризуемости диамиленов [3].

Вопрос о том, как лучше использовать амилены — для производства азолята или сульфонола НП-2, еще окончательно не решен. Решить этот вопрос можно будет определением соотношения моноалкилбензолов к диалкилбензолам в каждом из этих препаратов и путем сравнительной оценки поверхностно-активных свойств и моющей эффективности моно- и диалкилбензолсульфонатов. Мы несколько расширили ряд взятых нами для исследования диалкилбензолов, затронув как углеводороды с нормальными, так и разветвленными целями.

Синтез p-диалкибензолов (I)—(VI), свойства которых представлены в табл. 1, осуществляется нами в одну стадию по схеме

$$Br-C_6H_4-Br + 2\,Mg + 2\,RBr \rightarrow R-C_6H_4-R + 2\,MgBr$$

Выходы не превышали 25%.

Известно, что *p*-дибромбензол в эфире легко дает «односторонний» реакционноспособный гриньяров реагент. Все синтезы, по Гриньяру, ранее осуществлялись именно с этим реагентом [4]. Залькинд и Роговинский [5] показали, что при длительном контакте *p*-дибромбензола с магнием последний расходуется на 87—88%, о чем они судили по количеству водорода, выделявшегося при обработке оставшегося магния серной кислотой, однако прямых доказательств образования *p*-димагнийбромбензола не привели. Лукеш и Прелог [6] наблюдали образование про-

дукта реакции двухстороннего магнийорганического соединения с N-метилсукцинимидом. Для синтеза диалкилбензолов, по Гриньяру-Вюрцу, *p*-дибромбензол использован не был. Судя по количеству остающегося магния в нашем случае первоначально образуется одностороннее магнийорганическое соединение, которое при добавлении к нему алкилбромида дает *p*-бромалкилбензол. Этот последний, в свою очередь, при реакции с магнием или образует магнийорганическое соединение, которое вступает во взаимодействие со второй молекулой алкилбромида и превращается в *p*-диалкилбензол, или гриньяров реагент образуется из алкилбромида и т. д.

$$Br-C_6H_4-MgBr + RBr \rightarrow MgBr_2 + Br-C_6H_4-R$$

$$R-C_6H_4-Br + Mg \rightarrow R-C_6H_4-MgBr + RBr \rightarrow MgBr_2 + R-C_6H_4-R \quad (1)$$

$$R-C_6H_4-Br + Mg + RBr \rightarrow RMgBr +$$

$$+ Br-C_6H_4-R \rightarrow R-C_6H_4-R + MgBr_2 \quad (2)$$

В том случае, когда мы отделяли непрореагировавший магний от гриньярова реагента и затем добавляли алкилбромид, получить *p*-диалкилбензол нам не удалось, что свидетельствует о первоначальном образовании мономагнийпроизводного, но не дает права выбирать между 1 и 2 схемами. Чистые *p*-диалкилбензолы выделялись из реакционной массы в результате многократной дробной перегонки. Диизоамилбензол (VII) был получен по реакции Фриделя — Крафтса ацилированием изоамилбензола, приготовленного из изобутилмагнийхлорида и бензальдегида хлорангидридом изовалерьяновой кислоты и последующим восстановлением кетона по Клемменсену. Соединения (VIII—X) (табл. 1) были получены хлоралкилированием толуола и кумола хлористым металлилом [7], с последующей конденсацией магнийорганических соединений, приготовленных из них, с альдегидами, дегидратацией образующихся спиртов и гидрированием алкенилбензолов. Эти соединения лишь на 80—90% состоят из параизомеров.

Шмидт с сотрудниками [9], с целью изучения влияния длины алкильного радикала в алкилбензолах на изменение их удельного веса, коэффициента преломления и вязкости, синтезировали ряд моноалкилбензолов, свойства некоторых из них представлены в табл. 2. Нам представлялось интересным сравнить эти свойства со свойствами *p*-диалкилбензолов, имеющих одинаковое число углеродных атомов. Оказалось, что удельные веса (d_4^{20}) *p*-диалкилбензолов лишь на ~0,0004, а коэффициенты преломления (n_D^{20}) на ~0,0045 (средние значения) больше, чем у соответствующих им моноалкилбензолов. Среднее значение экзальтации молекулярной рефракции (ΔMRd) для *p*-диалкилбензолов при расчете, по данным Фогеля [10] (табл. 1), составляет +0,43, при расчете с учетом типов связей, по методу Татевского [11], ΔMRd +0,17 для моноалкилбензолов соответственно —0,15 и —0,10 (табл. 2). Худшие результаты получаются при расчете молекулярных объемов [11], в этом случае разница между найденными и вычисленными значениями составляет ~+3 *мл/М*.

Для *p*-диалкилбензолов (I—VII) были определены кинематические вязкости при +20,0, 0,—20 и —40° (табл. 3).

В пределах изученных нами температур с увеличением длины алкильных радикалов в соединениях (I) — (VI) логарифм вязкости воз-

Таблица 1

Номер соединения	Структура	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. заст. / т. пл. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR вычисленное	MR найденное	Δ MR	Анализ в %, вычислено C	вычислено H	найдено C	найдено H
I	n-C_4H_9—C_6H_4—n-C_4H_9	98—99 (3)	—94 / −30	1,4903	0,8584	63,64	64,14	0,50	88,35	11,65	88,18 88,13	11,71 11,80
II	n-C_5H_{11}—C_6H_4—n-C_5H_{11}	91—92 (1)	—63 / —49	1,4875	0,8573	72,93	73,32	0,39	88,00	12,00	88,17 87,91	12,00 12,00
III	n-C_6H_{13}—C_6H_4—n-C_6H_{13}	146—147 (2,5)	—49 / —29	1,4862	0,8567	82,23	82,62	0,39	87,72	12,27	87,75 87,60	12,30 12,36
IV	n-C_7H_{15}—C_6H_4—n-C_7H_{15}	179—180 (4)	−28 / —13	1,4858	0,8563	91,53	92,00	0,47	87,52	12,48	87,57 87,71	12,46 12,41
V	n-C_8H_{17}—C_6H_4—n-C_8H_{17}	180—181 (3)	—9 / +3	1,4859	0,8566	100,82	101,28	0,46	87,34	12,66	87,37 87,63	12,43 12,44
VI	n-C_9H_{19}—C_6H_4—n-C_9H_{19}	210—212 (2)	—12 / +7	1,4840	0,8557	110,12	110,52	0,40	87,19	12,81	87,59 87,56	12,57 12,55
VII	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$—C_6H_4—$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	130—131 (6)	—69 / —47	1,4855	0,8509	72,92	73,55	0,63	88,00	12,00	88,16 88,35	11,91 12,00
VIII	$(CH_3)_2CH$—C_6H_4—$C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$	88—89 (1,5)	—	1,4927	0,8675	68,39	68,42	0,03	88,16	11,84	88,03 88,17	11,71 11,80
IX	CH_3—C_6H_4—$C(CH_3)_2$—CH_2—$(CH_2)_6$—CH_3	144—145 (3)	—	1,4900	0,8656	82,23	82,31	0,08	87,73	12,27	87,27 87,37	12,00 12,10
X	$(CH_3)_2CH$—C_6H_4—$C(CH_3)_2$—CH_2—$(CH_2)_3$—CH_3	117—118 (2)	—67 стекло	1,4908	0,8626	77,58	78,00	0,42	87,87	12,14	87,32 87,71	11,93 12,10

* Методом ацилирования получался ранее [8]: т. кип. 170—175° (20 *мм*); n_D^{25} 1,4843; d_4^{25} 0,850.

Таблица 2

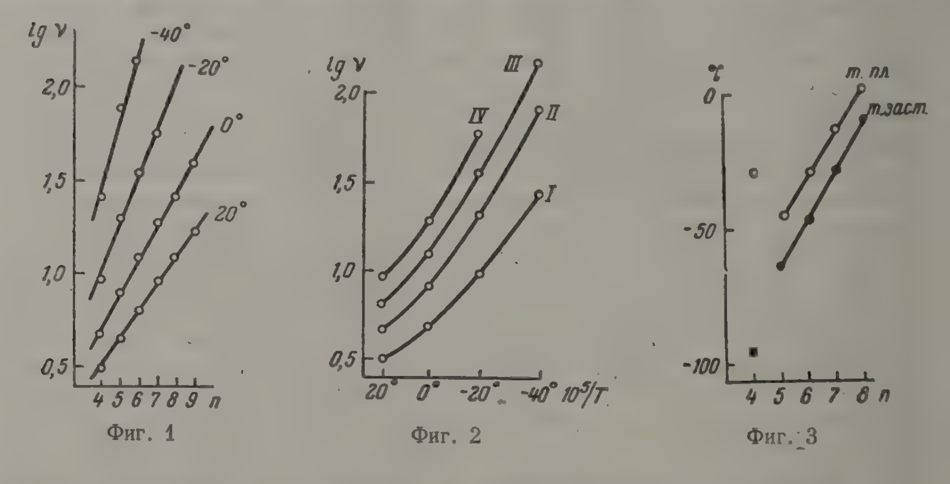
Формула	Температура кипения в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR вычислено	MR найдено	ΔMR	Вязкость в сст при 20°
$C_6H_5—C_8H_{17}$-*n*	131—134 (12)	0,8582	1,4851	63,64	63,57	—0,07	2,93
$C_6H_5—C_{12}H_{25}$-*n*	183—185 (12)	0,8564	1,4822	82,23	82,06	—0,14	6,294
$C_6H_5—C_{14}H_{29}$-*n*	153 (0,5)	0,8559	1,4813	91,53	91,31	—0,22	8,97
$C_6H_5—C_{16}H_{35}$-*n*	171 (0,1)	0,8558	1,4814	100,82	100,67	—0,15	12,29

растает линейно (фиг. 1). Эта линейная зависимость для температур 20 и 0° может быть выражена уравнениями

$$\lg \nu_{+20^\circ} = 0{,}142 \cdot n - 0{,}04;$$

$$\lg \nu_{0^\circ} = 0{,}19 \cdot n - 0{,}04,$$

Из-за отсутствия достаточного количества измерений мы не смогли составить подобные уравнения для температур —20° и—40°. На фиг. 2



Фиг. 1 Фиг. 2 Фиг. 3

дано графическое изображение изменения вязкости соединений (I)—(IV) в пределах температур от —40 до 20°. Вязкость моноалкилбензолов при 20° меньше вязкости соответствующих им по числу углеродных атомов *p*-диалкилбензолов в среднем на 0,24 *сст*. Соединения (I)—(VII) замерзают в кристаллы, для которых были определены температуры плавления. С увеличением длины алкильных радикалов температура плавления ($t_{пл}$) возрастает линейно в ряду соединений (II)—(V) (фиг. 3) и может быть описана уравнением

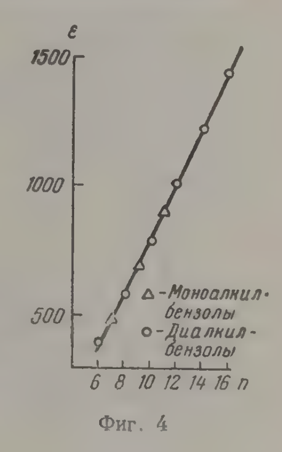
$$t_{пл} = 16 \cdot n - 125.$$

Как и в моноалкилбензолах, в диалкилбензолах между температурой плавления и температурой застывания наблюдается заметная разница, которая уменьшается с увеличением длины радикала. Температура застывания также возрастает линейно от диамил- к диоктилбензолу (фиг. 3). Сопоставление приведенных в литературе величин температур плавления н.алкилбензолов и синтезированных нами *p*-диалкилбен-

Таблица 3

Номер соединения	Вязкость в *сст*				Номер соединения	Вязкость в *сст*			
	20°	0°	−20°	−40°		20°	0°	−20°	−40°
I	3,18	4,82	9,75	26,43	V	12,36	26,89	—	—
II	4,67	8,19	20,69	80,82	VI	17,77	90,93	—	—
III	6,51	12,50	35,29	150,30	VII	5,05	9,36	24,82	91,63
IV	9,23	19,20	59,64	—					

золов (I)—(VI) позволяет сделать вывод, что температура плавления последних на 20—25° ниже соответствующих им по молекулярному весу н.алкилбензолов. Например температура плавления додецилбензола — 7° [12], *p*-дигексилбензола — 29°, температура плавления октадецилбензола 33° [13], *p*-динонилбензола 7°. Для *p*-диалкилбензолов (I) — (V) были получены инфракрасные спектры в области 2—15 μ на спектрометре ИКС-11 с призмами NaCl и LiF. Анализ спектров позволил установить, что с увеличением числа метиленовых групп (n') в молекуле молярный коэффициент экстинкции (ε) полосы 2930 $см^{-1}$ возрастает линейно. Такая же линейная зависимость наблюдается в ИК-спектрах октил-, децил- и додецилбензола, приготовленных нами специально для этой цели из литийфенила и соответствующих бромистых алкилов. Зависимость коэффициента экстинкции от числа CH_2-группы: ε-106 · n'—250, выполняется довольно с большой точностью (~2%). Полученный на основании средних данных в результате многократных измерений график (фиг. 4) позволяет определять таким образом число CH_2-групп в алкильных радикалах алкилбензолов. Ниже мы приводим ИК-спектры соединений (I) — (VI) * (фиг. 5).



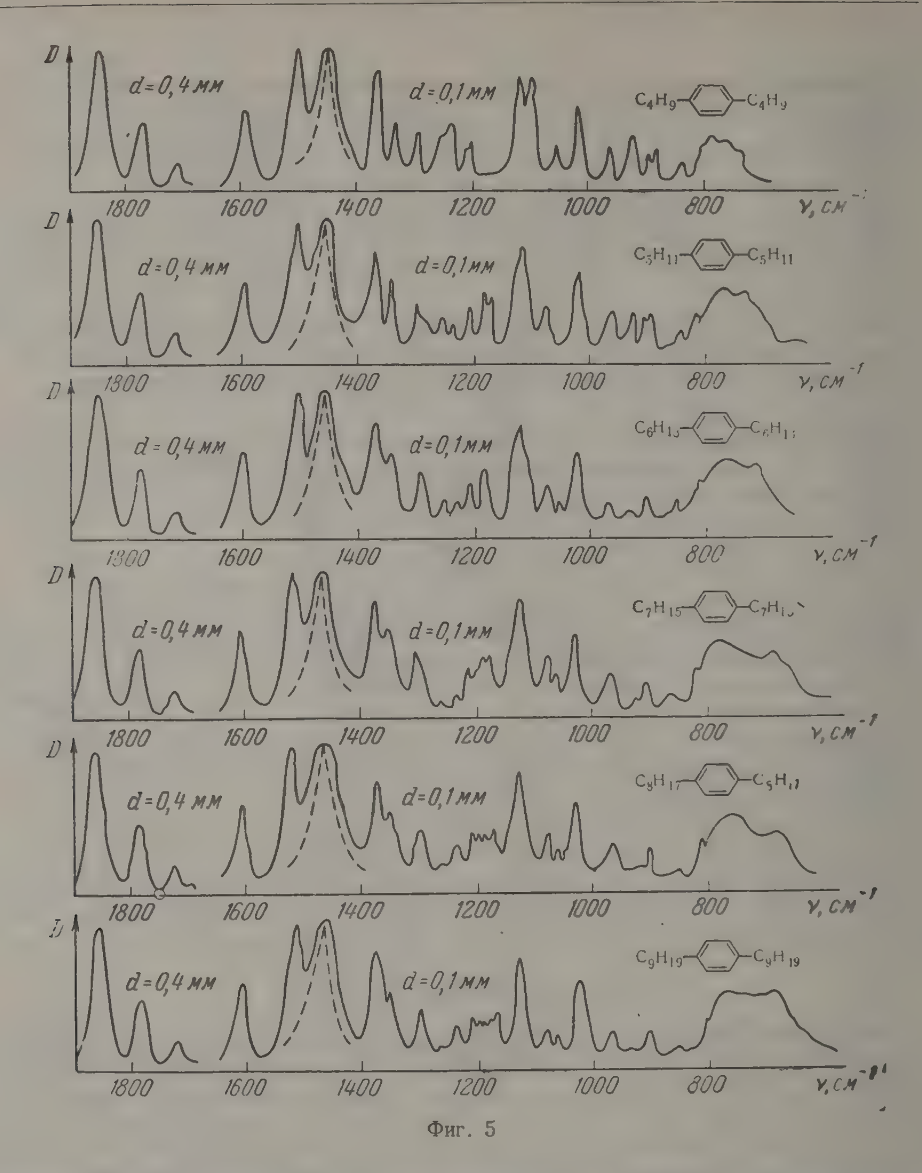
Фиг. 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

***p*-Диалкилбензолы (I)—(IV.** Приводим описание синтеза *p*-дигексилбензола, остальные *p*-диалкилбензолы получались аналогично. К 57, 62 *г* (2,4 *М*) магния, помещенного в 500 *мл* эфира, в течение 3,5 час. прибавлялся раствор 240 *г* (1 *М*) *p*-дибромбензола в эфире, реакционная смесь перемешивалась 1,5 часа при температуре кипения эфира и к ней добавлялось в течение 2,5 час. 413 *г* (2,5 *М*) бромистого гексила. Реакционная смесь стояла в течение ночи, затем от нее отгонялся эфир, и оставшаяся густая масса нагревалась при температуре 110° 1 час, после чего отгонялась часть непрореагировавшего бромистого гексила и нагревание продолжалось еще 10 час. при 160°. Затем реакционная смесь охлаждалась, в колбу возвращался отогнанный эфир и ее содержимое разлагалось водой и слабой соляной кислотой. Из эфирного раствора многократной дробной перегонкой над металлическим натрием было выделено 49 *г* *p*-дигексилбензола; выход 23%. Остальные синтезы проводились также при температуре 140—160° при длительном (10—20 час.) нагревании реакционной массы.

***p*-Диизоамилбензол (VII).** а) К гриньярову реагенту, приготовленному из 184 *г* (2*М*) хлористого изобутила и 60 *г* (2,5 *М*) магния прибавлялось 212 *г* (2*М*) бензальдегида. Из полученного таким путем 1-фенил-3-метилбу-

* ИК-спектры и зависимость ε от n' были получены В. Шляпочниковым, за что выражаем ему нашу благодарность.



Фиг. 5

танола-1 (280 *г*, выход 85%) дегидратацией над $KHSO_4$ и последующим гидрированием над никелем Ренея в автоклаве был приготовлен 1-фенил-3-метилбутанизоамилбензол с т. кип. 93—96° (35 *мм*): n_D^{20} 1,4889.

б) К смеси 145 *г* (1 *М*) изоамилбензола, 180 *г* (1,5 *М*) хлорангидрида изовалериановой кислоты и 200 *мл* нитробензола при 0—5° в течение нескольких часов порциями было добавлено 200 *г* (1,5 *М*) хлористого алюминия. Реакционная смесь была оставлена на ночь, после чего обрабатывалась обычным путем. Было получено 211 *г* (выход 91%) (*p*-изоамилфенил) изобутилкетона с т. кип. 149—150° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 0,9233; найдено *MR* 74,63; вычислено *MR* 77,90.

в) К 600 *г* гранулированного цинка, амальгированного солянокислым раствором уксуснокислой ртути, было добавлено 200 *г* (0,82 *М*) (*p*-изоамилфенил) изобутилкетона и 600 *мл* соляной кислоты. Смесь кипятилась при перемешивании 60 час.; за это время было еще добавлено 700 *мл* соляной кислоты. При перегонке из органического слоя было выделено 150 *г* (выход 85%) диизоамилбензола.

2-Кумил-2-метилпентан (VIII). Из 147,5 *г* (0,7 *М*) (хлортретичнобутил) изопропилбензола, 29,2 *г* (1,2 *М*) магния и 100 *г* (2,17 *М*) ацетальдегида по ранее описанной методике [2] было приготовлено 109 *г* (выход 70%) 2-кумил-2-метилпентанола-4 с т. кип. 108—110° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9440; n_D^{20} 1,5030. При перегонке над $KHSO_4$ спирт дегидратировался, полученный алкенилкумол гидрировался в автоклаве над никелем Ренея при давлении 120—130 *атм* и температуре 50°, после чего перегонялся над натрием. Отсутствие непредельных в полученном углеводороде определялось бромной пробой и анализом ИК-спектров.

2-Кумил-2-метилгептан (X). Аналогично из (хлортретичнобутил) изопропилбензола и масляного альдегида был приготовлен 2-кумил-2-метилгептанол-4 с т. кип. 139—141° (3 *мм*); d_4^{20} 0,9252; n_D^{20} 1,5000, выход 70%. Спирт по описанной методике превращался в соответствующий углеводород.

2-Толил-2-метилдекан (IX). Из гриньярова реагента, приготовленного из 200 *г* (1,1 *М*) (хлортретичнобутил) метилбензола, 36,5 *г* (1,5 *М*) магния и 137 *г* (1,2 *М*) энантового альдегида, было получено 187 *г*, выход 71%, 2-толил-2-метилдеканола-4 с т. кип. 132—133° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9230; n_D^{20} 0,4992. Спирт дегидратировался кипячением с 60%-ной серной кислотой, взятой в полуторном количестве по весу по отношению к спирту. Алкенилтолуол гидрировался в автоклаве над никелем Ренея при 120 *атм* и 40°.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получен из *p*-дибромбензола методом магнийорганического синтеза ряд *p*-диалкилбензолов с нормальным строением алкильных радикалов, изучены их вязкостные свойства и температуры застывания.

2. Двухстадийным синтезом (хлоралкилированием алкилбензолов и далее конденсацией, по Гриньяру, с альдегидами) получены диалкилбензолы с разветвленными цепями.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Grieb, Fette, Seifen, Anstrichmittel **57**, 24, 168, 236 (1955); Л. И. Анцус, Ф. В. Неволин, Г. И. Никишин и А. Д. Петров, Parfumerie, cosmetique, savons **13**, 29 (1958).
2. А. Д. Петров, Г. И. Никишин и В. Д. Воробьев, Ж. общ. химии **28**, 1761 (1958).
3. Л. А. Потоловский, И. Ф. Благовидов и Л. И. Костикин, Химия и технология топлива **6**, 33 (1958).
4. R. Quelet, Bull. Soc. Chim. France **45**, 75 (1929); J. W. Copenhaver, M. F. Roy, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1311 (1935); K. Ziegler, P. Tiemann, Ber. **55**, 3415 (1922).
5. Ю. С. Залькинд и П. В Роговинский, Ж. русск. хим. о-ва **59**, 1013 (1927).
6. R. Lukeš, V. Prelog, Chem. Listy **24**, 277 (1930).
7. В. Н. Граменицкая, Г. И. Никишин и А. Д. Петров, Докл. АН СССР **118**, 495 (1958).
8. D. J. Gram, H. U. Daeniker, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2743 (1954).
9. Schmidt, G. Hopp, V. Schoeller, Ber. **72**, 1893 (1939).
10. A. J. Vogel, W. T. Gresswell, G. J. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc. **1952**, 514; J. Phys. Chem. **58**, 174 (1954).
11. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, 1953.
12. А. Д. Петров и Е. И. Лаптева, Ж. общ. химии **8**, 207 (1938).
13. H. I. Waterman, J. J. Leenderste, D. W. Krevelen, J. Petrol. Technol. **25**, 801 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, Л. В. ЦЫМБАЛ, О. Н. ДОМАНИНА, Т. Н. ШКУРИНА и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 23. ОКИСЛЕНИЕ ВИНИЛСУЛЬФИДОВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВИНИЛСУЛЬФОКСИДОВ И СУЛЬФОНОВ

Реакция окисления сульфидов привлекает в настоящее время значительное внимание исследователей, в частности, в связи с изучением природы автоксидативных процессов, наблюдающихся при старении вулканизованного каучука [1, 2]). Было показано, что как при автоксидации, так и при окислении алкильными гидроперекисями часто образуются не только простейшие продукты окисления — сульфоксиды [1], но также и сложные продукты распада [2]. Последнее особенно относится к ненасыщенным сульфидам аллильного типа, а также к циклическим сульфидам с винильной двойной связью [2].

Нас интересовали оптимальные условия окисления винилсульфидов до винилсульфоксидов и сульфонов, т. е. с сохранением незатронутой двойной связи. Колер и Поттер [3] показали, что окисление стереоизомерных β-фенилвинилтолилсульфидов перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте при низкой температуре приводит почти количественно к смесям стереоизомерных сульфоксидов или сульфонов. Недавно Кочетков и Виноградова [4] использовали аналогичные условия для окисления синтезированных ими арил-β-кетовинилсульфидов общей формулы RCOCH=CHSAr. Выход сульфоксидов составил 25—60% от теорет., а сульфонов — 30—40% в случае алкильного *R* и 96% в случае арильного *R*.

Однако для незамещенных винилсульфидов жирного ряда оптимальные условия окисления, по-видимому, совершенно не найдены. Так, Прайс и Джиллис [5] получили 17% винилметилсульфоксида, окисляя винилметилсульфид гипохлоритом натрия; из этого же сульфида окислением его перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте получен сульфон с выходом всего 16% [5]. Таким образом, дальнейшие работы не подтверждают заявки, сделанной в более раннем немецком патенте [6], на способ получения с хорошим выходом винилсульфоксидов и сульфонов из различных винилсульфидов при действии на них таких окислителей, как перекись водорода, гипохлорит натрия и др. Целью настоящей работы являлось подыскание условий избирательного окисления серы в винилсульфидах, главным образом алкильного ряда, и изучение некоторых свойств винилсульфоксидов и сульфонов.

Мы установили, что для получения винилсульфоксида с хорошим выходом (60—70%) и в качестве единственного продукта реакции лучше всего вести окисление в среде ацетона * эквимолярным количеством 70—80%-ной перекиси водорода:

$$CH_2{=}CHSR \xrightarrow[-5+20°;\ 48-50\ \text{час.}]{H_2O_2} CH_2{=}CHSOR$$

* В метаноле выход сульфоксида несколько снижается.

Несмотря на большую продолжительность опыта, часть сульфида остается неокисленной. Это свидетельствует о существенно меньшей реакционной способности атома серы в винилсульфидах по сравнению с сульфидами предельного ряда [7], очевидно за счет уменьшения доступности электронов серы благодаря сопряжению по типу

$$CH_2=CH-\ddot{S}R.$$

Если применять для окисления 27—30%-ную перекись, как это ранее рекомендовалось в патенте [6], то выход сульфоксида не превышает 50—55%. Окисление 30%-ной перекисью в среде муравьиной кислоты приводит к получению сложной смеси продуктов окисления и присоединения.

Низшие винилалкилсульфоксиды — подвижные жидкости, хорошо растворимые в воде и большинстве органических растворителей, перегоняются в вакууме без разложения *, длительно сохраняются в запаянной ампуле не темнея. Свойства винилсульфоксидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Винилсульфоксиды $CH_2=CHSOR$

R	Т. кип. в °С (в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Неокисленный сульфид в %	Выход в % к взятому сульфиду	
					сульфоксида	сульфона
CH_3*	58,5—59°(6)	1,4951	1,0876	Не опред.	70	—
C_2H_5	54,5(2)	1,4900	1,0422	10—2	60—75	—
C_3H_7	83(8)	1,4870	1,0125	8	60—70	—
C_4H_9	80—83(2)	1,4830	0,9891	20	65—75	—
$C_4H_9OCH_2CH_2$	113—114(2)	1,4765	1,0138	20	44—58	—
C_6H_5**	104—106(2)	1,5869	1,1629	—	58—74	4—5

* В литературе (5): т. кип. 46—47° (0,8 *мм*).
** В литературе (8): т. кип. 93—95° (0,2 *мм*). Другие винилсульфоксиды в литературе не описаны.

Для получения винилсульфонов ранее [6] рекомендовалось длительное нагревание винилсульфидов с избытком 30%-ной перекиси водорода в присутствии добавки пиридина. Мы убедились, что этим способом можно получать с хорошим выходом только виниларилсульфоны. При окислении винилалкилсульфидов повышение температуры реакции приводит к образованию смеси винилсульфоксидов, винилсульфонов и главным образом водорастворимых веществ полимерного характера.

Винилсульфоны могут быть получены при окислении винилсульфидов избытком пербензойной кислоты (реактива Прилежаева **) или перуксусной кислоты (табл. 2)

$$CH_2=CHSR \xrightarrow[2CH_3COOOH]{2C_6H_5COOOH} CH_2=CHSOR \longrightarrow CH_2=CHSO_2R$$

* Перегрев винилалкилсульфоксиды не выдерживают. и поэтому разгонялись из колбочек с невысоким дефлегматором. При попытке разгонки при 5—7 *мм* на цельностеклянной колонке (высота рабочей части 40 *см*) винилэтилсульфоксид и особенно винилбутилсульфоксид частично разлагались.

** Левин [9] применял этот реагент для окисления дивинилсульфида в сульфоксид и сульфон, а также для количественного титрования сульфидной серы.

Таблица 2

Винилсульфоны $CH_2 = CHSO_2R$

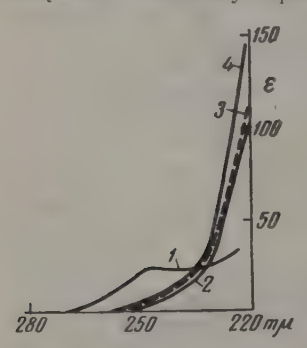
R	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход при различных методах		
				H_2O_2 30%-ная	H_2O_2+ +SeO_2	перкислоты
C_2H_5*	87—88(2)	1,4643	1,1497	21,2	71	75 (CH_3OOOH) 66 (C_6H_5COOOH)
C_3H_7	98—100(3)	1,4642	1,1060	—	66	—
C_4H_9**	116—117(5)	1,4630	1,0776	39,7	55—60	—
C_6H_5***	т. пл. 67,5—68	—	—	55,3	—	—

* В литературе [12]: т. кип. 107° (9 *мм*); n_D^{21} 1,4622; (13): т. кип. 106—108° (8 *мм*); [14]: т. кип. 84—85° (1 *мм*)

** В литературе [15]: т. кип. 135° (15 *мм*).

*** В литературе [16]: т. пл. 68,5°; [12]: т. пл. 72°; [17]: 67,5—68,5°.

Двойная связь остается незатронутой, о чем свидетельствует отсутствие полимерных остатков. Полученные таким путем винилсульфоны содержат небольшие примеси неокислившихся сульфоксидов, от которых их с трудом удается очистить. Поэтому препаративно значительно удобнее вести окисление до сульфонов избытком концентрированной перекиси водорода в среде третичнобутилового спирта и в присутствии двуокиси селена (из расчета не менее 5 *г* на 1 *М* H_2O_2). Этим методом можно получать винилсульфоны, не содержащие примесей сульфоксидов (фиг. 1). В этом случае, по-видимому, окислителем является селеновая кислота, как это ранее предположили Смит и Хольм [10], предложившие окисление перекисью водорода в присутствии SeO_2 в качестве метода получения акриловой и метакриловой кислот из соответствующих альдегидов. В сравнимых условиях перекись водорода в среде третичкобутилового спирта, но без SeO_2, а также гидроперекись третичного бутила окисляют винилсульфиды только до сульфоксидов. Побочных реакций при окислении в присутствии SeO_2 не наблюдается, хотя для других непредельных соединений это вещество является неплохим катализатором, гидроксилирующим двойные связи в присутствии H_2O_2 [11].



Фиг. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения винилсульфонов:

1 — винилэтилсульфон получен окислением BzOOOH; *2* — винилэтилсульфон; *3* — винилпропилсульфон; *4*— винилбутилсульфон; *2—4* получены окислением H_2O_2 + SeO_2

В последнее время в литературе усиленно обсуждается вопрос о том, какова природа связи S—O в сульфоксидах и сульфонах [5, 17—23]; носит ли эта связь характер истинной двойной с участием *d*-оболочки серы или однажды ковалентной семиполярной с сохранением октета вокруг атома серы. С нашей точки зрения, сама постановка вопроса в такой категорической форме не является вполне правильной, так как в реальной молекуле связь, вероятно, носит промежуточный характер, с частичным участием *d*-оболочки. Во всяком случае, доказательства той или другой природы этой связи, приводившиеся в предыдущих работах, являются мало убедительными. Так, за одно из доказательств семиполярной природы этой связи принимается то обстоятельство, что молекулярная рефракция возрастает на очень небольшую величину при

Таблица 3

Молекулярные рефракции винилсульфидов и сульфоксидов и сульфонов*

R	$CH_2=CHSR$		$CH_2=CHSOR$		CH_2CHSO_2R	
	MR		*MR*		*MR*	
	найдено [24]	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3			24,16	24,059	—	—
C_2H_5	28,37	28,04	28,88	28,67	28,88	28,64
C_3H_7	32,89	32,78	33,52	33,41	33,44	33,38
C_4H_9	37,47	37,40	38,17	38,03	37,83	37,99
$C_4H_9OCH_2CH_2$	48,50	48,28	49,06	48,91	—	—
C_6H_5	44,05	43,60	43,44	43,67	—	—

* Для вычисления использовались следующие значения атомных и групповых рефракций: S в диалкилсульфидах—7,96; в арилалкилсульфидах 8,52 [25]; >SO—8,59; >SO 8,56 [26].

переходе от сульфидов к соответствующим сульфоксидам и сульфонам [5, 25]. В ряду синтезированных нами соединений наблюдается эта же закономерность (табл. 3). Однако ее с таким же успехом можно объяснить спецификой S—O связей, осуществляющихся с участием *d*-электронов атома S.

Далее, Прайс и его сотрудники [5, 17, 22, 23] считают, что характер ультрафиолетовых и инфракрасных спектров некоторых винилсульфонов и сульфоксидов свидетельствует также в пользу семиполярной природы S—O связи, так как в них этими авторами не было обнаружено явных оптических признаков сопряжения C=C- и S=O-группировок. Мы определили для синтезированных веществ ультрафиолетовые спектры поглощения, а также интенсивности некоторых характерных линий в спектрах комбинационного рассеяния (табл. 4).

Таблица 4

Спектры винилсульфоксидов и сульфонов

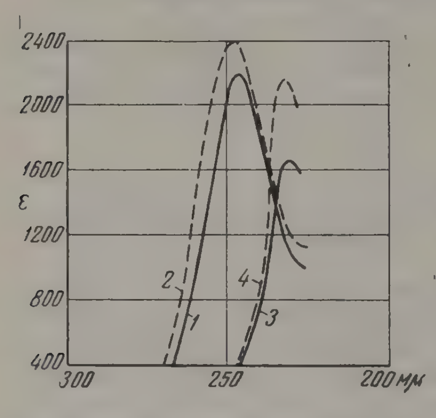
Вещество	$-\omega$ $см^{-1}$		*I*		λ_{max}	
	C=C	S—O	C=C	S—O	mμ	ε_{max}
$CH_2=CHSOCH_3$	—	—	—	—	245	2300
$CH_2=CHSOC_2H_5$	1601	1060 1032	26	25	247	2400
$CH_2=CHSOC_3H_7$	1601	1070 1030	28	25	247	2600
$CH_2=CHSOC_4H_9$	1602	1060 1030	30	25	247	2600
$C_2H_5SOC_2H_5$*	—	1068 1025	—	—	222**	1300
$CH_2=CHSO_2C_2H_5$	1615	1126	32	48	220**	120
$CH_2=CHSO_2C_3H_7$	1616	1128	26	38	220**	150
$CH_2=CHSO_2C_4H_9$	1615	1128	30	40	220**	110
$C_2H_5SO_2C_2H_5$*	—	1136	—	~100***	—	—
$CH_2=CHR$	1642	—	30	—	—	—

* Диэтилсульфоксид и сульфон были получены окислением диэтилсульфида перекисью водорода в ацетоне и имели физические свойства, соответствующие литературным данным. Ультрафиолетовые спектры сульфоксидов определялись в растворе гептана, сульфонов—в растворе этилового спирта.

** Для этих соединений в таблице приведены коэффициенты поглощения для области 220 mμ; максимум, вероятно, лежит дальше.

*** По данным [27].

Наши данные показывают, что оптические признаки сопряжения в молекулах винилсульфоксидов и сульфонов имеются. Так, частоты связей C=C в комбинационных спектрах значительно снижены по сравнению с олефинами, хотя и без заметного повышения интенсивности. Для связей S—O не замечается снижения частоты по сравнению с предельным сульфоксидом или сульфоном, однако интенсивность резко изменяется в сторону ее снижения в ненасыщенных соединениях. Таким образом, взаимодействие S—O-групп с двойными связями несомненно имеется; этих данных однако, недостаточно для того чтобы сделать выводы о природе связи S—O. Что касается УФ-спектров поглощения, то мы нашли для всех винилсульфоксидов в среде гептана довольно интенсивный максимум при 247 mμ, существенно сдвинутый по сравнению с предельными сульфоксидами и позволяющий обнаруживать в винилсульфонах примеси даже небольших количеств винилсульфоксидов. Это видно из фиг. 1, где кривая *1* относится к образцу винилэтилсульфона, содержащему 1—2% примеси сульфоксида и полученному окислением сульфида пербензойной кислотой. Винилсульфоны, полученные окислением в присутствии SeO_2 (кривые 2—4), таких примесей не содержали. Если снимать УФ-спектры винилсульфоксидов в среде спирта, то, по-видимому, ввиду взаимодействия с растворителем, обнаруживается значительно менее интенсивный максимум ~230 mμ (фиг. 2). Это ввело в заблуждение Прайс и Джильберта [22], которые использовали УФ-спектр винилметилсульфида в качестве свидетельства о слабом сопряжении в этой молекуле и отсюда — чисто семиполярной природе связи S—O, что, по-видимому, не соответствует действительности.



Фиг. 2. Ультрафиолетовый спектр поглощения:

$CH_2=CH-SO-CH_3$ в гептане — *1* и спирте *3*; $CH_2=CH-SO-C_2H_5$ в гептане — *2* и спирте *4*

В заключение отметим, что в нашей работе даны методы синтеза винилалкилсульфоксидов и сульфонов, исходя из винилсульфидов, легко синтезируемых винилированием меркаптанов [24]. Поэтому они с успехом могут конкурировать с другими, ранее описанными методами синтеза, отличающимися многостадийностью и основанными на использовании таких токсичных соединений, как полуиприты [12, 15, 17, 23].

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + RSH \longrightarrow HOCH_2CH_2SR \xrightarrow{H_2O_2} \underset{(SO_2)}{HOCH_2CH_2SOR} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{HCl} \underset{(SO_2)}{ClCH_2CH_2SOR} \xrightarrow{-HCl} \underset{(SO_2)}{CH_2=CHSOR}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все винилсульфиды готовились винилированием соответствующих меркаптанов [24]. Пербензойная кислота приготовлялась по методу Прилежаева [28], несколько усовершенствованному [29]. Концентрированная перекись водорода и перуксусная кислота приготовлялись так, как это описано у Арбузова [30].

Ультрафиолетовые спектры измерялись в растворе гептана или спирта при помощи спектрофотометра СФ-4 (предел измерения 220 mμ). Спектры комбинационного рассеяния снимались при помощи спектрографа НСП-51. Для определения положения линий снимались чистые жидкости. Интенсивность определялась в растворе CCl_4. За единицу интенсивности была принята $^1/_{100}$ интегральной интенсивности линии 313 *см*$^{-1}$ CCl_4 при возбуждении спектра линией Hg 4358 Å.

Винилсульфоксиды

Винилэтилсульфоксид. К 8,8 *г* (0,1 *М*) винилэтилсульфида в 8 *мл* ацетона, охлажденного снегом с солью, при перемешивании добавлено по каплям 2,7 *мл* (0,105 *М*) H_2O_2 в виде 70%-ного раствора с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°. Реакционная смесь перемешивалась 10 час. при 0÷5°, оставлена на 35—40 час. при комнатной температуре, а затем нагревалась 3 часа на водяной бане при 60—70° (после предварительной добавки безводного Na_2SO_4). Качественная реакция показала отсутствие H_2O_2 *. Ацетон и неокислившийся винилсульфид испарены в вакууме (ловушка в смеси ацетона с сухим льдом). При перегонке остатка получено 8,0 *г* (77,4%) винилэтилсульфоксида с т. кип. 75—76° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4920. После повторных разгонок остаток имел т. кип. 54,2° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,0422. Найдено: С 45,70; 45,70; Н 7,87; 7,66; S 30,43; 30,67%. C_4H_8OS. Вычислено: С 46,10; Н 7,70; S 30,73%. При титровании «сулемовым» методом [31] содержимого ловушки найдено 2,1 *г* не вошедшего в реакцию винилэтилсульфида (~22%).

Винилпропилсульфоксид получен таким же методом, но без нагревания к концу опыта, из 10,2 *г* (0,1 *М*) винилпропилсульфида и 0,14 *М* H_2O_2 в виде 70%-ного раствора в 13 *мл* ацетона; выход 8,2 *г* (69,5%); т. кип. 83° (8 *мм*); n_D^{20}1,4870; d_4^{20}1,0125. Найдено: С 50,57; Н 8,74; 8,72; S 26,70; 26,72%. $C_5H_{10}SO$. Вычислено: С 50,85; Н 8,54; S 27,11%.

Винилбутилсульфоксид получен таким же методом из 58 *г* (0,5 *М*) винилбутилсульфида и 0,55 *М* H_2O_2 в виде 70%-ного раствора в 40 *мл* ацетона; выход 43 *г* (65,1%); т. кип. 88—90° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4840; d_4^{20}0,9891. Найдено: С 54,26; 54,26; Н 8,77; 8,87; S 24,12; 24,32%. $C_6H_{12}SO$. Вычислено: С 54,54; Н 9,16; S 24,27%.

β-Бутоксиэтилвинилсульфоксид получен таким же методом из 8,6 *г* (0,053 *М*) β-бутоксиэтилвинилсульфида и 0,055 *М* H_2O_2 в виде 78%-ного раствора в 9 *мл* ацетона; выход 6,0 *г* (58,2%); т. кип. 113—114 (2 *мм*); n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 1,0138. Найдено: С 54,43; 54,23; Н 9,28; 9,44; S 18,24; 18,24%). $C_8H_{16}SO_2$. Вычислено: С 54,54; Н 9,09; S 18,1%.

Винилметилсульфоксид. Таким же методом из 11 *г* (0,149 *М*) винилметилсульфида (полученного с выходом в 32,3% при винилировании метилмеркаптана) и 4,29 *мл* (0,163 *М*) H_2O_2 (в виде 78%-ного раствора) в 11 *г* ацетона получено 8,5 *г* винилметилсульфоксида с т. кип. 49—50,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4948. После повторных разгонок — т. кип. 58,5—59° (6 *мм*); n_D^{20}1,4951; d_4^{20}1,0876. Найдено: С 39,87; 6,71%. C_3H_6SO. Вычислено: С 39,95; Н 6, 712%.

Винилфенилсульфоксид. Этим же методом из 14 *г* (0,103 *М*) винилфенилсульфида и 3,8 *г* (0,11 *М*) H_2O_2 (в виде 57%-ного раствора) в 25 *мл* ацетона получено 11,5 *г* (73,7%) винилфенилсульфоксида с т. кип. 104—106° (2 *мм*); n_D^{20}1,5774; после повторных разгонок т. кип. 132—133°

---

* Попытка испарить растворитель в вакууме через 24 часа после начала окисления в одном из опытов по синтезу винилфенилсульфоксида привела к взрыву. В дальнейшем все опыты проводились не менее чем за 44—48 час., а в случае наличия неизрасходованной перекиси она разлагалась добавкой MnO_2.

(7 *мм*); n_D^{20} 1, 5869; d_4^{20} 1,1629. Найдено, С 62,97; 62,74; Н 5,42; 5,54; S 21,01; 21,00%, C_8H_8SO. Вычислено: С 63,14; Н 5,30; S 21,07%.

Из ряда опытов получены также небольшие количества более высококипящих фракций (т. кип. 126—128°) (3,5—4%), которые в дальнейшем закристаллизовались и оказались загрязненными винилфенилсульфоном (температура плавления после перекристаллизации 66,5—67°).

Винилсульфоны

Окисление H_2O_2 при нагревании. а) К 8,8 *г* (0,1 *M*) винилэтилсульфида добавлено 0,44 *мл* пиридина и при перемешивании прилито по каплям 28,5 *мл* 28%-ного пергидроля (0,23 *M* H_2O_2). При внесении H_2O_2 температура оставалась в пределах 20—40°, затем повысилась до 80°. Реакционная смесь нагрета при перемешивании при этой же температуре в течение 10 час. Сначала наблюдалась гомогенизация реакционной массы, затем выпадение на дно колбочки маслянистого слоя. Избыток H_2O_2 разложен добавкой MnO_2, вода отогнана в вакууме. Остаток разбавлен хлороформом, высушен сульфатом натрия, хлороформ отогнан, после чего выделено 1,2 *г* винилэтилсульфоксида с примесью сульфона [т. кип. 62—79° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4760] и 2,55 *г* (21,2%) винилэтилсульфона с т. кип. 89—93° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4628; d_4^{20} 1,1407. Найдено: С 40,33; 40,20; Н 6,75; 6,74; S 26,76; 26,95%. $C_4H_8SO_2$. Вычислено: С 40,00; Н 6,60; S 26,60%.

Остаток (5 *г*) представлял неперегоняющуюся смолу, которая образуется в качестве единственного продукта в опытах с более длительным нагреванием. Для получения этого полимерного вещества в более чистом виде в другом опыте легкокипящие фракции отогнаны в вакууме

Таблица 5

Окисление винилэтилсульфида 28—30%-ной H_2O_2 при 80°

Время нагревания в часах	Винилэтилсульфоксид (в % от теорет.)	Винилэтилсульфон (в % от теорет.)	Полимерный остаток (в % к весу)
1	38,5	—	22
2	45	10	28
10	10—12	21,2	57
60	—	—	80—90

Таблица 6

Окисление винилэтилсульфида (ВЭС) H_2O_2 в среде третичнобутилового спирта (40 *мл*)

Взято			Условия реакции		Выход продуктов реакции, в %	
ВЭС в молях	H_2O_2 в молях	SeO_2 в *г*	общая продолж. в часах	нагревание при °С (в часах)	винилсульфоксида	винилсульфона
0,1	0,22	1,0	48	60—70(4)	—	71
0,1	0,22	0,5	48	60—70(4)	35	50
0,1	0,22	—	72	60—70(4)	60	10

$2 \cdot 10^{-2}$ *мм*. Остаток высушен в том же вакууме до постоянного веса. Найдено: С 40,80; 40,90; Н 6,99; 6,92; S 21,81; S 21,74%. $(C_4H_8SO_2)_n$. Вычислено: С 40,00; Н 6,60; S 26,60%. По анализу остаток не соответствует полимеру винилсульфона. Остаток растворим в диоксане, в во-

де, хуже — в хлороформе, практически не растворим в CCl_4. По растворимости и внешнему виду соответствует продукту, по-видимому, ошибочно принятому Репе [6] за винилэтилсульфон. Выходы сульфоксида, сульфона и полимерного остатка при других условиях показаны в табл. 5.

б) При нагревании 4 *г* винилбутилсульфида (0,035 *М*) с 9,3 *г* 27%-ной H_2O_2 (0,07 *М* H_2O) в присутствии 0,4 *мл* пиридина получено 0,5 *г* смеси винилбутилсульфоксида и сульфона с т. кип. 93—100° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4712 и 2,03 (39,8%) винилбутилсульфона с т. кип. 103—106° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,0657. Найдено: С 48,86; 48,88; Н 8,34; 8,43; S 21,67; 21,78%. $C_6H_{12}SO_2$. Вычислено: С 48,58; Н 8,20; S 21,63%. Количество полимерного остатка, далее не исследовавшегося, составило 2,0 *г* (50% к весу взятого сульфида).

в) При окислении в течение 60 час. 8,4 *г* (0,06 *М*) винилфенилсульфида 15,7 *г* (0,23 *М*) H_2O_2 в виде 31% H_2O_2 в присутствии 0,26 *мл* пиридина получено 5,7 *г* (55,3%) винилфенилсульфона с т. пл. 67,5—68° после двукратной перекристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром.

Окисление перкислотами. а) 5,2 *г* винилэтилсульфида (0,058 *М*) растворено в 50 *мл* хлороформа и к нему при —10° прилит раствор пербензойной кислоты в хлороформе (0,12 *М* кислоты в 250 *мл* хлороформа). Смесь при этой же температуре перемешивалась 4 часа и оставлена на 40 час. при комнатной температуре, вплоть до исчезновения качественной реакции на перекись. Затем бензойная кислота нейтрализована пропусканием тока сухого аммиака (при охлаждении до —10°), бензойнокислый аммоний отфильтрован, растворитель испарен в вакууме. При перегонке остатка получено 4,7 *г* (66%) винилэтилсульфона с т. кип. 78—79° (1 *мм*) n_D^{20} 1,4620. По данным УФ-спектра (фиг. 1) сульфон содержит 1—2% примеси винилсульфоксида.

б) 4,4 *г* винилэтилсульфида (0,05 *М*) растворено в 30 *мл* серного эфира и при охлаждении до —20° к нему прилито 12,5 *г* (0,11 *М*) 67%-ной перуксусной кислоты (температура в пределах —10—0°). Реакционная смесь перемешивалась 0,5 часа при охлаждении и 2 часа при комнатной температуре, после чего уксусная кислота нейтрализована добавкой 16,6 *г* безводного K_2CO_3. Через 40 час. смесь отфильтрована от осадка, который многократно промыт серным эфиром, растворитель испарен в вакууме, после чего получено 1,2 *г* (10%) смеси винилэтилсульфоксида и сульфона с т. кип. 65—85° (3 *мм*) и 3,9 *г* (73%) винилэтилсульфона с т. кип. 91,5—96° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4670.

Окисление H_2O_2 в присутствии SeO_2. а) 1,0 *г* SeO_2 растворен в 40 *мл* третичнобутилового спирта (т. кип. 79—81°; n_D^{20} 1,3856), туда же внесено 8,8 *г* (0,1 *М*) винилэтилсульфида. 11,5 *г* (0,22 *М*) 75%-ной H_2O_2 разбавлено при охлаждении 10 *мл* третичнобутилового спирта и добавлено по каплям при перемешивании с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 60—65° (внешнее охлаждение). После этого смесь нагрета еще 4 часа при 60—70°. Для освобождения от SeO_2 реакционная смесь дважды пропущена через колонку с основной ионообменной смолой (например ЭДЭ-10 П) *; смола промыта серным эфиром. После сушки над сульфатом натрия растворители отогнаны в вакууме. В качестве единственного продукта реакции получено 8,5 *г* (71%) винилэтилсульфона с т. кип. 87—88° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4635 (остаток в колбе ~1 *г*). В табл. 6 показаны продукты окисления винилэтилсульфида в среде третичнобутилового спирта в присутствии различных количеств SeO_2.

* Несколько менее удобно удалять SeO_2, пропуская реакционную смесь через колонку с $CaCO_3$, для чего необходимо предварительно отогнать спирт и разбавить смесь серным эфиром.

б) При окислении 10,2 *г* (0,1 *М*) винилпропилсульфида 11 *мл* 75%-ной H_2O_2 (0,22 *М* H_2O_2) в среде 40 *мл* третичнобутилового спирта в присутствии 1,0 *г* SeO_2 получено 8,8 *г* (66%) винилпропилсульфона с т. кип. 107—107,5° (5 *мм*); n^{20}_D 1,4643; d^{20}_4 1,1060. Найдено: С 44,50; 44,71; Н 7,48; 7,64; S 23,58; 23,54%. $C_5H_{10}SO_2$. Вычислено: С 44,77; Н 7,52; S 23,80%.

в) В этих же условиях при окислении 11,6 *г* (0,1 *М*) винилбутилсульфида (13,0 *г* 64%-ной H_2O_2 — 0,27 *М* — 1 *г* SeO_2, 40 *мл* третичнобутилового спирта) получено 8 *г* (54%) винилбутилсульфона с т. кип. 116—117° (5 *мм*); n^{20}_D 1,4620.

Авторы высказывают благодарность П. П. Шорыгину за советы при обсуждении спектральной части работы.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия избирательного окисления серы в винилсульфидах с образованием сульфоксидов и сульфонов (выход 50—70%).

2. Найденные величины молекулярных рефракций для винилсульфонов и сульфоксидов, а также характер поглощения в ультрафиолете и спектров комбинационного рассеяния обсуждены с точки зрения их связи с представлением об электронной природе сульфоксидной и сульфонной группировок.

3. Ультрафиолетовые спектры поглощения винилсульфонов использованы в качестве критерия их чистоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bateman, K. Hargrave, Proc. Roy. Soc. **224**, 389, 399 (1954).
2. L. Bateman, J. Cunneen, J. Chem. Soc. 1955, 1596; L. Bateman, F. W. Shipley, J. Chem. Soc. **1955**, 1996; D. Barnard, J. Chem. Soc. **1956**, 489; K. R. Hargrave, Rroc. Roy. Soc. 235, 55, (1956); L. Bateman, J. Cunneen, J. Chem. Soc. **1956**, 3056.
3. E. P. Kohler, H. Potter, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1316 (1935).
4. Н. К. Кочетков и В. Н. Виноградова. Ж. общ. химии, **27**, 2745 (1957).
5. Ch. C. Price, R. G. Gillis, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4750 (1953).
6. H. Ufer, Герм. пат. 635396, 1.X.1936; W. Reppe, Liebigs. Ann. Chem. **601**, 81 (1956).
7. D. Barnard, K. R. Hargrave, Ann. Chim. Acta **5**, 536, (1951); Г. С. Гальперн, Е. Н. Караулова, Хим. техн. топлива, № 9, 38 (1958).
8. A. H. Ford-Moore, J. Chem. Soc. **1949**, 2126.
9. L. N. Lewin, J. prakt. Chem. **127**, 77 (1930).
10. C. W. Smith, R. T. Holm; J. Organ. Chem. **22**, 246 (1957).
11. M. Mugden, D. P. Young, J. Chem. Soc. **1949**, 2988; A. Stoll, A. Lindemann, E. Jucker, Helv. chim. acta **36**, 268 (1953).
12. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. Y., Wiley a. Sons. 1952, p. 639.
13. E. Fehnel, M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 231 (1949).
14. G. Kränzlein, J. Heyna, W. Schumacher, Герм. пат. 842—198, VI. 1952; Chem. Abstrs. **47**, 2421 (1953).
15. D. Buckley, I. L. Charlish, J. D. Rose, J. Chem. Soc. **1947**, 1514.
16. A. H. Ford-Moore, U. A. Peters, K. W. Wakelin, J. Chem. Soc. **1949**, 1754.
17. Ch. C. Price, H. Morita, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4747 (1953).
18. A. G. Vogel, J. Chem. Soc. **1952**, 514.
19. H. P. Koch, J. Chem. Soc. **1949**, 408; H. P. Koch, W. E. Moffitt, Trans. Faraday Soc. **47**, 7 (1951).
20. H. H. Szmant, G. Suld J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3400 (1956).
21. A. Kucman, Acta chim. Acad. scient hung. **3**, 241 (1953); G. J. Varsanji, J. Ladik, там же, **2**, 241 (1953).
22. Ch. C. Price, R. D. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2073 (1952).
23. Ch. C. Price, H. Zomlefer, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 14 (1950).

24. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 906.
25. A. G. Vogel и сотрудники, J. Chem. Soc. **1948**, 1820.
26. W. Strecker, R. Spitaler. Ber. **59**, 1754 (1926).
27. В. Н. Васильева, В. Л. Базов и М. А. Гейдрих, Ж. физ. химии 33, 1516 (1959).
28. Н. А. Прилежаев. Органические перекиси и их применения для окисления непредельных соединений, Варшава, 1912.
29. Синтез органических препаратов. ИЛ, М., 1949, стр. 337.
30. Б. А. Арбузов, Исследования в области изомерных превращений бициклических и терпеновых углеводородов, Казань, КХТИ, 1936.
31. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 517.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4



Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Е. Ф. ЛИТВИН

ГИДРИРОВАНИЕ 2-ЭТИЛАНТРАХИНОНА В ПРИСУТСТВИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В литературе мало данных по гидрированию антрахинона и алкилантрахинонов в присутствии скелетного никелевого катализатора. В ранних работах было установлено, что антрахиноны с большой скоростью восстанавливаются до соответствующих антрагидрохинонов, а затем идет медленное гидрирование боковых ядер. Так, в щелочном растворе антрахинон был прогидрирован до тетрагидроантрагидрохинона [1]. На примере антрахинона и диацетил-2-метилантрагидрохинона показано, что восстановление может идти до октагидроантрагидрохинона [2]. При длительном кипячении спиртового раствора хинонов со скелетным никелевым катализатором антрахинон и 2-метилантрахинон были восстановлены до октагидроантрахинонов, а антрахинон в водном растворе щелочи — до 9- и 10-дигидроксипергидроантрацена [3].

В последние годы появился ряд патентов, посвященных гидрированию алкилантрахинонов до гидрохинона или хингидрона, в связи с их применением в качестве переносчиков водорода в промышленно важном процессе получения перекиси водорода [4—8]. В настоящей работе изучалось гидрирование 2-этилантрахинона в присутствии скелетного никелевого катализатора в диоксане, в смеси диоксана с 96%-ным спиртом и в диметилформамиде.

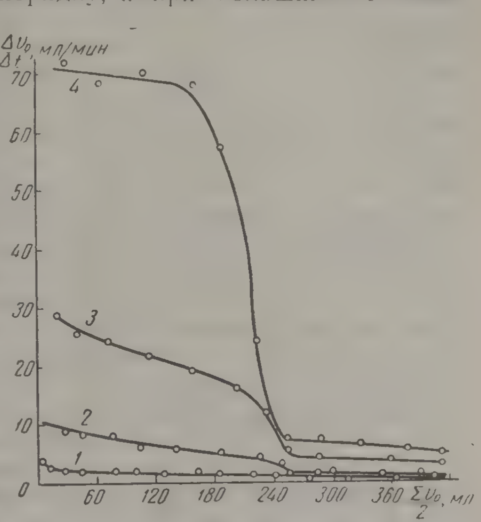
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и условия опытов. Гидрирование 2-этилантрахинона проводилось электролитическим водородом в термостатированной «утке» при 20° и атмосферном давлении, при интенсивном перемешивании (750 качаний в минуту). В качестве растворителей применялись диоксан, смесь диоксана с 96%-ным спиртом (3 : 5) и диметилформамид. Диоксан предварительно очищался от перекиси обработкой щелочью и перегонкой над натрием. Для каждого опыта бралось 2,37 *г* 2-этилантрахинона в 40 *мл* растворителя (т. пл. 107—108°). Литературные данные [9]: т. пл. 108°. Скелетный никелевый катализатор приготавливался выщелачиванием тонкоизмельченного сплава Ni—Al (1 : 1) 20%-ным водным раствором едкого натра при 50° с последующей выдержкой в течение 2 час. при 105°. В полученном катализаторе кроме никеля определены: Al 0,95%, Fe — 0,8% Cu — 0,8, следы Sb, Pb, Sn и Bi. Катализатор взвешивался на торзионных весах под слоем растворителя [10, 11], затем переносился в токе водорода в «утку», промывался растворителем при встряхивании и донасыщался водородом. Порция катализатора использовалась однократно.

Влияние природы растворителя. На фиг. 1—3 изображены кинетические кривые гидрирования 2-этилантрахинона. По оси ординат отложена скорость поглощения водорода $\frac{\Delta v_0}{\Delta t}$ в *мл/мин*, по оси абсцисс — объем израсходованного водорода $\Sigma \frac{v_0}{2}$. Из фиг. 1—3 видно, что форма кине-

тических кривых различна в трех растворителях и изменяется с изменением количества катализатора. В среде диоксана, при малых количествах катализатора, поглощение первого моля идет с убывающей скоростью, а при больших количествах скорость постоянна. В смеси диоксана со спиртом и в диметилформамиде в присутствии малых количеств катализатора гидрирование идет по нулевому порядку, а при больших — с заметным ускорением к концу поглощения первого моля водорода.

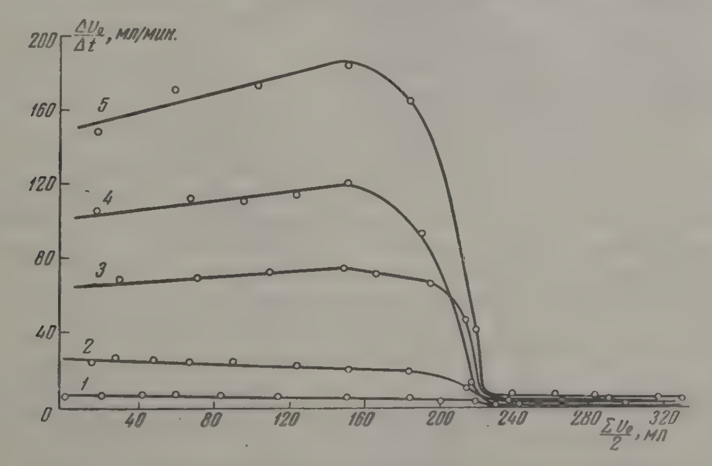
Скорость присоединения первого моля водорода, наименьшая в случае диоксана,— при гидрировании в смеси диоксана со спиртом резко возрастает. В диметилформамиде реакция также протекает с большой скоростью. Такое различие в скоростях гидрирования 2-этилантрахинона объясняется, вероятно, различной прочностью связи водорода с катализатором в разных растворителях, а также величиной диэлектрической постоянной среды, наименьшей для диоксана (диоксан 2,21, спирт 24,3, диметилформамид 36,7). Показано, что восстановление антрахинона протекает через промежуточную форму сехимнона, устойчивость которой возрастает с уменьшением диэлектрической постоянной среды [12].



Фиг. 1. Гидрирование 2-этилантрахинона в диоксане в присутствии различных количеств катализатора:

1 — 0,330 *г*; *2* — 0,660 *г*; *3* — 1,330 *г*; *4* — 2,660 *г*

Глубина гидрирования 2-этилантрахинона также зависит от природы растворителя. В диметилформамиде поглощается только один моль водорода, после чего реакция прекращается. Очевидно, в этом растворителе



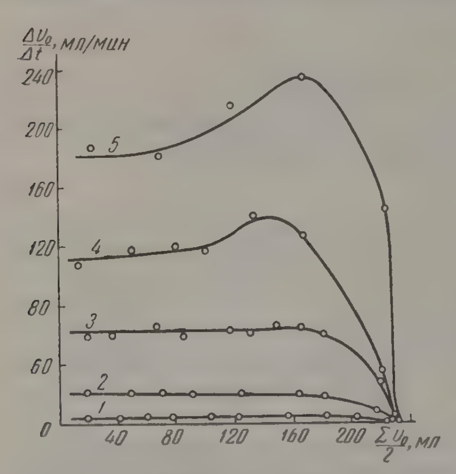
Фиг. 2. Гидрирование 2-этилантрахинона в смеси спирт-диоксан в присутствии различных количеств катализатора:

1 — 0,05 *г*; *2* — 0,114 *г*; *3* — 0,228 *г*; *4* — 0,456 *г*; *5* — 0,700 *г*

2-этилантрахинон селективно гидрируется до гидрохинона. На кинетических кривых гидрирования хинона в диоксане и в смеси диоксана со спиртом наблюдается резкий перелом, соответствующий моменту поглощения одного моля водорода. Однако реакция не прекращается и с заметной

скоростью идет гидрирование боковых ароматических ядер 2-этилантрахинона. Наименее селективно гидрирование хинона проходит в диоксане.

Селективное действие катализатора в среде диметилформамида, по-видимому, обусловлено избирательной адсорбцией молекулы хинона своей хинонной группой. Известно, например, что в присутствии некоторых азотсодержащих веществ на скелетном никелевом катализаторе удается избирательно гидрировать ацетиленовую связь в этиленовую, а диолефин с системой сопряженных двойных связей — в моноолефин [13].

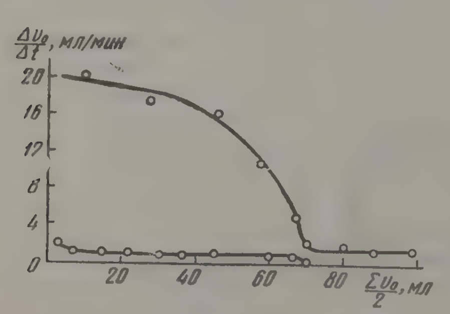


Фиг. 3. Гидрирование 2-этилантрахинона в диметилформамиде в присутствии различных количеств катализатора:

1 — 0,050 г; 2 — 0,155 г; 3 — 0,302 г; 4 — 0,604 г; 5 — 1,220 г

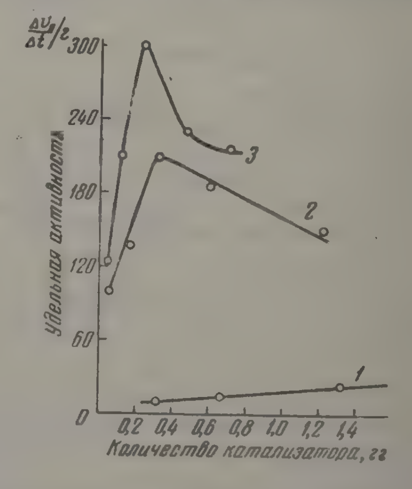
Исследуя гидрирование 2-этилантрахинона (0,73 г) в диоксане (20 *мл*) на скелетном никелевом катализаторе (1 г) в присутствии небольших количеств пиридина (0,2 *мл*), мы нашли, что скорость реакции сильно снижается и после поглощения одного моля водорода прекращается (фиг. 4). В отличие от этого в диметилформамиде гидрирование протекает не только избирательно, но и с большой скоростью, значительно превышающей скорость реакции в диоксане. Обработка катализатора пиридином для предотвращения гидрирования яра 2-этилантрахинона была предложена также в одном из патентов [8].

Влияние количества катализатора. В таблице и на фиг. 5 показана зависимость удельной активности катализатора от его количества при гидрировании 2-этилантрахинона до гидрохинона. Удельная активность характеризовалась начальной скоростью присоединения водорода (в *мл/мин*), отнесенной к 1 *г* катализатора. Аналогичные результаты получаются для скоростей в момент поглощения $^1/_2$ *M* водорода. Из фиг. 5 и таблицы видно, что с увеличением количества катализатора его



Фиг. 4. Влияние пиридина на гидрирование 2-этилантрахинона в диоксане:

верхняя кривая — гидрирование без пиридина; нижняя кривая — с 1% пиридина



Фиг. 5. Зависимость удельной активности катализатора от его количества:

1 — в диоксане; 2 — в диметилформамиде; 3 — в смеси спирт — диоксан

Таблица

В диоксане			В смеси спирт-диоксан			В диметилформамиде		
количество катализатора в *г*	скорость поглощения водорода в *мл/мин*	удельная активность	количество катализатора в *г*	скорость поглощения водорода в *мл/мин*	удельная активность	количество катализатора в *г*	скорость поглощения водорода в *мл/мин*	удельная активность
0,330	2,5	8	0,056	7	125	0,050	5	100
0,660	10	15	0,114	24	210	0,155	21	137
1,330	27	20	0,228	68	298	0,302	63	207
2,660	70	31	0,456	105	230	0,604	114	188
			0,700	155	221	1,220	182	149

удельная активность сильно возрастает во всех трех растворителях. Это интересный факт, поскольку известно, что скорость реакции, протекающей в кинетической области, обычно прямо пропорциональна количеству катализатора, т. е. удельная активность остается постоянной. Из фиг. 5 видно, что кривая зависимости удельной активности катализатора от его количества при гидрировании хинона в диметилформамиде или в смеси диоксана со спиртом проходит через максимум при 0,2—0,3 *г* катализатора. Очевидно, при больших количествах катализатора начинает сказываться влияние диффузии на скорость процесса. Специальными опытами установлено, что для количеств катализатора, соответствующих восходящей ветви кривой, скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания выше 300—400 качаний в минуту. Оказалось, что максимум удельной активности для небольших количеств катализатора наблюдается только при проведении реакции в диметилформамиде и в смеси спирта с диоксаном, в которых скорость гидрирования очень высока. В диоксане скорость гидрирования значительно ниже и максимум (на фиг. 5 не показан) был достигнут лишь при количествах катализатора в 10 раз бóльших.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Необычная зависимость удельной активности катализатора в исследуемой реакции может быть объяснена химической неравноценностью сорбированного в нем водорода. 2-Этилантрахинон очень легко гидрируется до гидрохинона, поэтому при небольших количествах катализатора, наряду с самым активным, потребляется и более прочно связанный с катализатором водород. При увеличении количества катализатора относительно гидрируемого хинона в первую очередь будет расходоваться наиболее активный, легко восполняемый водород, что и приводит к увеличению удельной активности катализатора. Рост удельной активности катализатора с увеличением его количества наблюдался также при гидрировании гексина-1 [14]. Очевидно, подобная зависимость характерна только для соединений, легко гидрируемых и способных извлекать значительные количества водорода из катализатора повышенной активности. Поэтому реакция гидрирования ядра 2-этилантрахинона в диоксане, протекающая значительно труднее, ускоряется пропорционально количеству катализатора (фиг. 1).

Способность 2-этилантрахинона реагировать со значительной частью водорода, сорбированного в скелетном никеле, подтверждена нами экспериментально. Из 1 *г* катализатора 2-этилантрахинон извлекает 60—70 *мл* водорода, после чего при помощи бензохинона можно дополнительно извлечь 50—60 *мл* водорода. С этим согласуются и результаты потенциометрических измерений, проведенных нами по методу Скольского и Друзя [15], при гидрировании 2-этилантрахинона в смеси спирт — диоксан. При прибавлении хинона потенциал катализатора относительно насыщенного каломельного электрода резко снижается, затем быстро возрастает и остается постоянным на всем протяжении

реакции, до поглощения одного моля водорода. Падение потенциала составляет 140—160 mV. В момент, соответствующий поглощению первого моля водорода, потенциал снова возрастает скачком, и дальнейшее медленное гидрирование боковых ядер происходит при потенциале, близком к обратимому. Скачок потенциала в момент, когда завершается поглощение первого моля водорода, очевидно, обусловлен полным превращением хинона в гидрохинон; он точно совпадает с переломом на кинетических кривых поглощения водорода. В диметилформамиде гидрирование происходит также при постоянном потенциале, однако падение потенциала катализатора во время реакции больше — 180—210 mV.

Интересно сравнить гидрирование 2-этилантрахинона с восстановлением бензохинона на скелетном никеле. Как было показано [16], бензохинон способен извлекать почти весь водород из никелевого катализатора, причем последний дезактивируется. В соответствии с этим величина падения потенциала катализатора при гидрировании бензохинона (600—700 mV) значительно выше [17]. 2-Этилантрахинон гидрируется с большой скоростью даже в присутствии незначительных количеств скелетного никеля (0,05 *г*), содержащих менее 3% водорода, теоретически необходимого для гидрирования 2,37 *г* хинона. Следовательно, реакция протекает за счет водорода газовой фазы. Наблюдаемая величина падения потенциала катализатора в смеси спирта с диоксаном близка к величине нормального окислительно-восстановительного потенциала [18] антрахинона и 2-метиланитрахинона (150—157 mV) в спирте, которая вероятно, только немного отличается от потенциала 2-этилантрахинона. Аналогичное совпадение величины нормального окислительно-восстановительного потенциала и падения потенциала катализатора при гидрировании отмечено и для бензохинона [17].

ВЫВОДЫ

1. Изучалось гидрирование 2-этилантрахинона в присутствии скелетного никелевого катализатора при 20° в диоксане, смеси диоксана со спиртом и в диметилформамиде.

2. В диметилформамиде присоединяется только один моль водорода. В диоксане и смеси диоксана со спиртом с заметной скоростью гидрируются также ароматические боковые ядра 2-этилантрахинона.

3. С увеличением количества катализатора его удельная активность в реакции гидрирования возрастает, что связано, по-видимому, с химической неравноценностью водорода в высокоактивном катализаторе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Dufraisse, J. Houpillart, Compt. rend. **205**, 740 (1937).
2. A. S. Landazuri, Ann. fis. y quim. (Madrid), **40**, 167 (1944); Chim. Abstr. **42**, 7285 (1948).
3. J. K. M. Shah, B. D. Tilak, K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. **28**, A 142 (1948).
4. Герм. пат. 812426, VIII.30.1954; Chem. Abstrs. **48**, 1442 (1954).
5. Англ. пат. 695779, VIII.19.1953; Chem. Abstrs. **48**, 962 (1954).
6. Англ. пат. 731212, VI.1.1955; Chim. Abstrs. **49**, 16371 (1955).
7. Пат. США 2720531; 2720532; II.10.1955; РЖХим., № 17, 58643, II (1957).
8. Пат. США 2730533, 10.01.1956; РЖХим., № 13, 45711 (1957).
9. A. Scholl, I. Potschimauscheg, I. Lenko, Monatsch. Chem. **32**, 694 (1911).
10. С. Л. Киперман и И. Р. Давыдова, Заводск. лаборатория, № 2 (1958).
11. В. В. Патрикеев и М. Л. Хидекель, Заводск. лаборатория, № 9, 1152 (1958).
12. H. Gupta, J. Chem. Soc. **1952**, 3482.
13. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1956**, 1502.
14. Д. В. Сокольский и А. Б. Фасман, Докл. АН СССР **117**, 845 (1957).
15. Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, Ж. физ. химии **26**, 364 (1952).
16. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Докл. АН СССР **81**, 59 (1951).
17. Н. М. Попова и Д. В. Сокольский, Тр. Ин-та химии АН КазССР, т. 2, 1958, стр. 90.
18. J. B. Conant, G. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1858 (1924).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. И. ГОРШКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ЦИНКОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ В ЭТИЛЕНОВУЮ

Избирательное гидрирование тройной C≡C-связи до двойной было предметом многих исследований. Селективное протекание процесса зависит от многих факторов, особенно большое влияние оказывают природа катализатора и гидрируемого соединения, температура и давление. В настоящей работе впервые изучалась возможность селективного гидрирования тройной связи в присутствии цинкового катализатора на примере ацетилена, толана и диметилэтинилкарбинола.

На платине, никеле, кобальте, меди и на их сплавах ацетелен гидрируется неселективно [1—5]. Палладиевый катализатор, особенно в коллоидальной форме, проявляет избирательность действия [6—7]. Хороший выход этилена получен на палладиевом катализаторе, обработанном ацетатом свинца [8]. Избирательное гидрирование толана до стильбена недавно было осуществлено на скелетном никелевом катализаторе, отравленном пиридином [9].

Диалкилэтинилкарбинолы в присутствии платинового и скелетного никелевого катализаторов гидрируются неселективно: после поглощения одного моля водорода образуется смесь винилкарбинола, исходного и предельного спиртов. На палладии, нанесенном на карбонат кальция, процесс протекает ступенчато, и, если после поглощения одного моля водорода реакцию прервать, получают диалкилвинилкарбинолы с почти теоретическим выходом [10].

Результаты настоящей работы показывают, что металлический цинк проявляет значительную активность в реакции присоединения водорода к ацетиленовой связи. Особенно интересно, что при невысоких температурах на этом катализаторе ацетиленовая связь избирательно гидрируется до этиленовой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

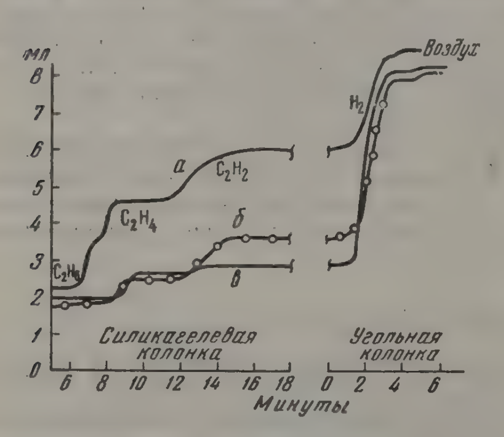
Гидрирование ацетилена. Скелетный цинковый катализатор приготовлялся выщелачиванием сплава Zn—Al (вес. соотношение 1 : 1) 3%-ным водным раствором едкого натра [11]. Количество катализатора 125 *мл*, высота слоя 135 *мм*. Реакция проводилась в проточных условиях. В процессе применялся газ, содержавший ~98% ацетилена, предварительно пропущенный через 10%-ный водный раствор щелочи, хромовую смесь, активированный уголь и хлористый кальций с целью освобождения от возможно присутствующих примесей углекислоты, цианистого водорода, сероводорода и влаги. Предварительно составленная и проанализированная смесь ацетилена с водородом через реометр подавалась на катализатор. До начала опыта система продувалась исходной газовой смесью в течение 15 мин. Газообразные продукты реакции собирались в автоматическом газометре Патрикеева [12] и как и исходная газовая смесь анализировались хроматографическим мето-

дом [13, 14]. Разделение осуществлялось при комнатной температуре на силикагелевой и угольной колонках. На первой разделялись углеводородные газы, а на второй — определялся водород. На фиг. 1 показаны хроматограммы (*б* и *в*) газообразных продуктов, образовавшихся в опытах 3 и 4, табл. 1. Для сравнения дана градуировочная кривая (*а*) искусственно составленной смеси, содержавшей этана, этилена, ацетилена и водорода соответственно 19,8; 17,2; 21,5; 39,0%, а также 2,3% воздуха.

Таблица 1

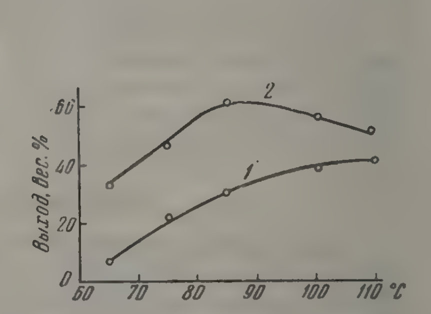
Номер опыта	Температура в °C	Скорость пропускания газовой смеси в *мл/мин*	Содержание ацетилена в смеси в об. %	Содержание в газообразных продуктах реакции в %		Доля ацетилена, превращен. в побочн. реакциях в %	Выход этилена в %	
				ацетилена	этилена		на пропущенный	на превращенный
1	65	20	31,0	25,4	2,3	15	7	32
2	75	20	31,0	18,4	6,7	24	20	46
3	85	20	32,0	17,5	10,8	20	30	60
4	100	20	26,4	8,2	11,0	32	38	56
5	110	20	26,4	3,2	11,3	46	41	53
6	100	20	3,4	1,2	1,5	21	43	65
7	100	50	8,9	4,3	2,1	28	23	51
8	100	20	8,9	7,55	0,4	11	4	28
9	100	20	8,9	5,8	0	35	—	—
10	100	20	9,3	7,2	0,4	37	4	54

Результаты опытов по гидрированию ацетилена на цинковом катализаторе при различных температурах приведены в табл. 1. Наибольший интерес представляет тот факт, что хроматограммы всех опытов показали совершенное отсутствие этана в газообразных продуктах реакции. Можно допустить, что в исследуемом процессе расход водорода в основном связан с гидрированием ацетилена и приблизительно



Фиг. 1. Хроматограммы:

а — искусственной смеси; *б* — газообразных продуктов реакции опыта 3, табл. 1; *в* — газообразных продуктов реакции опыта 4, табл. 1



Фиг. 2. Гидрирование ацетилена при разных температурах:

1 — выход этилена на пропущенный; *2* — на превращенный ацетилен

равен объему образующегося этилена. С учетом этого водорода были вычислены количества непрореагировавшего ацетилена, а также степень его превращения в этилен. Доля ацетилена, превращенного в других реакциях, вычислена по разности. Из полученных данных следует, что значительная часть ацетилена (примерно 50% превращаемого) расходуется в реакциях, сопутствующих гидрированию. Из опытов

1—5 видно, что с повышением температуры содержание ацетилена в смеси снижается, выход этилена соответственно возрастает (фиг. 2) и при 100° достигает 38% на пропущенный и 56% на превращенный. Однако уже при 100 и 110° выход этилена, считая на превращенный этилен, снижается, т. е. реакции, сопутствующие гидрированию, еще более усиливаются.

Таблица 2

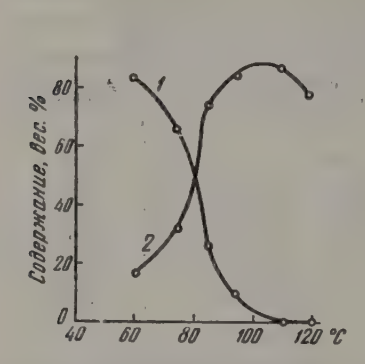
Номер опыта	Температура в °С	Расход водорода на гидрирование 5 *мл* катализата в *мл*		Определено в катализате в %	
		в отсутствие пиридина	в присутствии пиридина	толана	стильбена
—	—	70,4*	35,6*	100	0
1	60	63,4	28,7	83,1	17,0
2	75	57,6	23,3	65,8	31,2
3	85	43,8	8,9	25,3	73,9
4	95	36,5	3,4	9,6	83,3
5	110	30,4	0	0	85,8
6	120	27,4	0	0	77,8

* Расход водорода на гидрирование 5 *мл* исходного раствора толана в изопропилбензоле.

Известно, что гидрирование ацетилена — сильно экзотермический процесс. В связи с этим был проведен опыт с значительно меньшим содержанием ацетилена в газовой смеси (3,4%). Как видно, в условиях большого разбавления расход ацетилена в сопутствующих реакциях резко снизился, но выход этилена лишь немного повысился. В опыте 7 газовая смесь пропускалась с большей объемной скоростью, причем выход на пропущенный снизился, а на превращенный не изменился, т. е. побочные процессы не уменьшились. В опыте 8 проба газа для анализа была взята после 3,5 час. от начала работы катализатора. Выход этилена оказался очень небольшим, по-видимому в процессе работы катализатор дезактивировался. В опыте 9 одновременно с газовой смесью на катализатор непрерывно подавалась вода со скоростью 1 *мл/мин*. В этих условиях протекают только побочные реакции, этилена совсем не образуется. Сходные результаты были получены при разбавлении этиловым спиртом, опыт 10. При определении в этом опыте количества непревращенного ацетилена была внесена поправка на содержание последнего (8,4 *мл*) в 15 *мл* спирта, примененных для орошения катализатора.

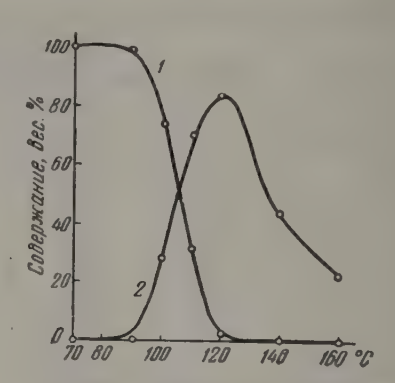
Гидрирование толана. Применялся химически чистый толан (т. пл. 64°), растворенный в изопропилбензоле. Скорость подачи 0,7 *мл* 5,6 вес. % раствора в минуту. Каждый опыт продолжался около получаса. О направлении процесса судили по изменению непредельности катализата. Общая непредельность его (содержание этиленовых и ацетиленовых связей) определялась по объему водорода, израсходованного на гидрирование определенной части катализата в присутствии скелетного никелевого катализатора. Для определения C≡C-связи в катализате мы воспользовались тем, что в присутствии пиридина на скелетном никелевом катализаторе при 20° толан селективно гидрируется до стильбена [9]. Специальным опытом было установлено, что в этих условиях стильбен действительно не гидрируется. Таким образом, расход водорода на гидрирование определенной части катализата в отсутствие пиридина определяет общее содержание в нем толана и стильбена, а в присутствии пиридина — одного толана. Содержание стильбена в катализате вычислялось по разности. Пример расчета данных полученных в

опыте 3, табл. 2. В 5 *мл* раствора содержится 0,28 *г* толана, на гидрирование которого расходуется 70,4 *мл* водорода. На гидрирование 5 *мл* катализата израсходовано 43,8 *мл* водорода, а в присутствии пиридина — только 8,9 *мл* водорода. Следовательно, не прореагировало $\frac{8,9\cdot 2\cdot 100}{70,4}=$ $=25,8\%$ толана. На гидрирование двойной связи израсходовано 43,8—17,8=26 *мл* водорода, что соответствует 73,9%.



Фиг. 3. Гидрирование толана при разных температурах:

1 — содержание толана в катализате; *2* — содержание стильбена



Фиг. 4. Гидрирование диметилэтинилкарбинола при разных температурах:

1 — содержание диметилэтинилкарбинола; *2* — диметилвинилкарбинола в катализате

Из табл. 2 видно, что на цинковом катализаторе гидрирование толана протекает уже при 60°. При повышении температуры содержание толана в катализате резко снижается, а содержание стильбена соответственно возрастает. При 110° толан в катализате отсутствует и содержание стильбена в нем также начинает снижаться. Из катализатов опытов 4 и 5 после отгонки растворителя был выделен стильбен, который после перекристаллизации имел температуру плавления 116°. По литературным данным, температура плавления стильбена 120° [15]. Заниженная точка плавления продукта объясняется, по-видимому, небольшой примесью толана.

Гидрирование диметилэтинилкарбинола. Реакция проводилась в отсутствие растворителя. Применялся свежеперегнанный диметилэтинилкарбинол, который имел: т. кип. 102°; d_4^{20}0,8617; n_D^{20}1,4203; скорость подачи 1,4 *мл/мин*. Каждый опыт продолжался около часа. Общее содержание этинил- и винилкарбинола в катализате определялось по объему водорода, израсходованного на гидрирование определенной его части (1,17 *г*) в присутствии скелетного никелевого катализатора при 20°. Содержание непрореагировавшего этинилкарбинола в катализате определялось методом Кондратьева [16] по количеству кислоты, выделившейся при взаимодействии определенной части катализата с водным раствором нитрата серебра. Кислота титровалась 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии метилоранжа. Пример расчета — опыт 3, табл. 3. Определено в катализате непрореагировавшего диметилэтинилкарбинола 74,1%, что соответствует 45,9 *мл* водорода. Отсюда на гидрирование образовавшегося диметилвинилкарбинола израсходовано 54,5—45,9=8,6 *мл* водорода, что соответствует

$$\frac{8,6\cdot 100}{31,0}=27,7\%.$$

Из табл. 3 видно, что при 70—90° реакция не идет. При повышении температуры содержание этинилкарбинола начинает снижаться и образуется соответствующее количество винилкарбинола. При 120° в катализате осталось лишь 2,9% этинилкарбинола, а содержанием винилкарбинола достигло 83,5%. В интервале температур 100—110° общее содержание этинил- и винилкарбинолов соответствует 100% исходного

Таблица 3

Номер опыта	Температура в °C	Расход водорода на гидрирование 1,17 *г* катализата в *мл*	Расход 0,1*N* NaOH в *мм**	Определено в катализате в %	
				диметилэтинилкарбинола	диметилвинилкарбинола
1	70	62,4	17,4	100	0
2	90	61,8	17,4	100	0
3	100	54,5	12,9	74,1	27,7
4	110	41,0	5,4	31,0	71,4
5	120	27,7	0,5	2,9	83,5
6	140	13,1	0	0	42,5
7	160	6,9	0	0	22,1

* Расход щелочи на нейтрализацию азотной кислоты, выделившейся при действии водного раствора нитрата серебра на 1,46 *г* исходного карбинола или катализата.

этинилкарбинола, т. е. другие процессы не имеют места. При более высоких температурах содержание этиленовых связей в катализате начинает уменьшаться и общая непредельность катализата резко снижается.

Таким образом, при температурах ниже 100° цинковый катализатор проявляет значительную активность и специфичность действия в реакциях гидрирования толана и диметилэтинилкарбинола.

За снятие и расшифровку хроматограмм выражаем благодарность Т. К. Лавровской.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась активность и селективность действия цинкового катализатора в реакциях гидрирования тройной C≡C-связи ацетилена, толана и диметилэтинилкарбинола.

2. Ацетилен гидрируется только до этилена. Примерно половина превращаемого ацетилена расходуется в сопутствующих реакциях.

3. При температурах ниже 100° толан и диметилэтинилкарбинол селективно гидрируются соответственно до стильбена и диметилвинилкарбинола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Tamaru, Bull. Chem. Soc. (Japan) **24**, 177 (1951).
2. P. Arkerman, Brennstoff.-Chem. **18**, 357 (1937).
3. G. Morris, A. Reyrson, J. Phys. Chem. **31**, 1332 (1927).
4. Voshikawa, Bull. Chem. Soc. (Japan) **7**, 201 (1932).
5. M. P. Wiede, Ber., **7**, 353 (1874).
6. P. Sabatier, J. Senderens, Compt. rend. **130**, 1627 (1900).
7. C. Paal, Ch. Hohenegger, Ber. **48**, 275 (1915).
8. Н. И. Щеглов и Д. В. Сокольский, Тр. ин-та хим. наук АН КазССР, т. II, 1958, стр. 151.

9. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1502.
10. И. Н. Назаров, В. Н. Ракчеева, В. Я. Райгородская и И. Н. Азербаев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1946**, 305.
11. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 378.
12. В. В. Патрикеев, Заводск. лаборатория, № 1, 121 (1947).
13. H. Urapia, H. G. Könnecke, J. Prakt. Chem. (4), **3**, 106 (1956).
14. И. М. Туркельтауб и А. А. Жуховицкий, Заводск. лаборатория, **23**, 1120 (1951).
15. W. Schlenk, E. Bergman, Liebigs Ann. Chem. **463**, 112 (1928).
16. Х. И. Кондратьев, Тр. ВНИИСК, вып. III, 1951, стр. 89.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

КРИШНА БАГАДУР и Б. Д. АТРЭЯ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ВВЕДЕНИЯ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ НА ДЕЙСТВИЕ ПАПАИНА

Свойства ферментов сильно изменяются с изменением природы их субстрата. Изменение субстрата обуславливается появлением различных комплексов субстрата с другими веществами, что, тем не менее, не лишает субстрат всех его свойств как субстрата этого фермента. Примером подобного изменения ферментативных свойств могут служить протеолитические ферменты, в которых роль субстрата выполняют белки.

Вследствие большой реакционной способности молекулы белка способны претерпевать различные изменения, в частности, взаимодействовать с такими соединениями, как липиды [1], полисахариды [2], ионы [3], детергенты [4], нуклеиновые кислоты [5] и другие белки [6]; протеолитические ферменты редко находятся в свободном состоянии в биологических системах. Это приводит к образованию сложных белковых молекул, в которых функции белковой и небелковой частей этих комплексов зависят от наличия связанных с ними химических групп, их влиянию на макроструктуру белка и на химические связи, участвующие в образовании таких комплексов. Эти связи являются или ковалентными химическими связями, либо образуются путем электростатического взаимодействия, или силами ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Такие белковые комплексы стимулируют ферментативные процессы; их исследование позволит в значительной мере пролить свет на возможный путь эволюции первичных белков.

При исследовании ингибиторов трипсина Висваната и Ирвин обнаружили, что значительное изменение ферментативных свойств трипсина происходит вследствие добавления ингибитора к ферменту на субстрате [7]. Общеизвестно, что в организмах взаимодействие фармакологических агентов с протеинами уменьшает физиологическую активность ряда лекарств. Например, плазма крови понижает активность пенициллина [8], а антибактериальная активность олеиновой кислоты против туберкулезной палочки значительно понижается с введением сыворотки белка [9].

Деборин установил [10], что эргостерин взаимодействует с трипсином, а также с белковой сывороткой. Однако трипсин-эргостериновый комплекс реагирует иначе с белковой сывороткой, чем комплекс белковая сыворотка-эргостерин реагирует с трипсином, т. е. последовательность добавления эргостерина в реакционную смесь фермент-субстрата является важным фактором.

В свою очередь мы наблюдали, что некоторые амины оказывают большое влияние на реакцию папаина со взвесью муки из зерен Cicer arietinum в воде и раствором казеина в качестве субстрата, причем это влияние меняет свой характер, когда примешивается фермент, а затем реакция проводится с казеином (или взвесью муки из зерен Cicer arie-

tinum) по сравнению с аналогичной смесью, в которой казеин (или взвесь муки из зерен Cicer arietinum сначала реагирует с амином, а затем проводится реакция с папаином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были приготовлены следующие растворы:

Субстрат. Взвесь муки из зерен Cicer arietinum в воде (табл. 1 и 2). 25 *г* муки взбалтывали с 500 *мл* дистиллированной воды, после чего покрывали слоем толуола. Раствор выдерживали в течение 30 мин. Верхнюю часть прозрачной жидкости декантировали через фильтровальную бумагу.

Казеиновый раствор (табл. 3, 4 и 5). 25 *г* казеина кипятили в химическом стакане, содержащем воду, свободную от двуокиси углерода, при этом добавляли 2 капли фенолфталеина. Затем в химический стакан приливали по каплям приблизительно 0,1 *N* раствор едкого натра до появления бледно-розового окрашивания. Раствор охлаждали и переливали в мерную колбу объемом 500 *мл*. Эта колба доливалась дистиллированной водой до метки.

Фермент. В мерную колбу объемом 500 *мл* помещали 0,5 *г* папаина, после чего колбу заполняли до метки сероводородной водой. Содержимое тщательно взбалтывалось и выдерживалось в течение 10 мин. Для использования брали верхний слой прозрачной жидкости.

Сероводородная вода. По мере ее надобности приготовляли свежий раствор, пропуская сероводород через дистиллированную воду в течение одного часа.

Буферные растворы состава борная кислота — бура (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Различие в протеолитических свойствах папаина, наблюдавшееся при изменении последовательности введения аминов в смесь при pH 7,09

Буферный раствор — борная кислота — бура, субстрат — взвесь муки из зерен Cicer arietinum в воде

Номер по пор.	Добавляемый амин	Количество *мл* 1/20 *N* раствора NaOH, необходимого для нейтрализации 5 *мл* смеси, до введения формалина					
		0 час.	24 час.	48 час.	72 час.	96 час.	120 час.
1	Глухой опыт	0,65	0,95	0,95	0,60	0,75	0,45
2	Анилин	1,05	0,55	0,50	0,30	0,50	0,50
3	Хлоргидрат анилина	1,0	0,60	0,45	0,40	0,45	0,55
4	Сульфат анилина	1,0	0,80	0,45	0,45	0,55	0,60
5	Триэтиламин	0,80	0,40	0,25	0,10	0,35	0,15
6	Анилин	0,85	0,50	0,45	0,40	0,55	0,45
7	Хлоргидрат анилина	0,90	0,65	0,45	0,45	0,40	0,60
8	Сульфат анилина	1,0	0,80	0,70	0,45	0,60	0,60
9	Триэтиламин	0,45	0,30	0,15	0,15	0,20	0,20
		После добавления формалина					
1	Глухой опыт	0,40	0,60	0,30	0,90	0,75	0,70
2	Анилин	0,20	0,55	0,40	0,70	0,90	0,70
3	Хлоргидрат анилина	0,15	0,70	0,25	0,75	0,55	0,50
4	Сульфат анилина	0,15	0,45	0,50	0,75	0,50	0,35
5	Триэтиламин	0,10	0,70	0,70	0,70	0,50	0,35
6	Анилин	0,30	0,55	0,60	0,85	0,55	0,60
7	Хлоргидрат анилина	0,35	0,65	0,80	0,85	0,70	0,75
8	Сульфат анилина	0,25	0,50	0,60	0,95	0,50	0,80
9	Триэтиламин	0,30	0,55	0,60	0,85	0,40	0,40

Примечание. Температура во время титрования изменялась в пределах 25—27°.

Таблица 2

Различие в протеолитических свойствах папаина, наблюдавшееся при изменении последовательности введения аминов в смесь при pH 8,08

Буферный раствор—борная кислота — бура, субстрат — взвесь муки из зерен Cicer arietinum в воде

Номер по пор.	Добавляемый раствор	Количество *мл* 1/20 *N* раствора NaOH, необходимое для нейтрализации 5 *мл* смеси, до введения формалина					
		0 час.	24 час.	48 час.	72 час.	96 час.	120 час.
1	Глухой опыт	0,1	0,3	—	—	0,15	—
2	Анилин	0,3	0,25	0,2	0,5	0,10	—
3	Хлоргидрат анилина	0,40	0,25	0,10	—	—	0,10
4	Сульфат анилина	0,30	0,35	0,10	—	0,10	—
5	Триэтиламин	—	—				
6	Анилин	0,30	0,10				
7	Хлоргидрат анилина	0,25	0,15	0,05			
8	Сульфат анилина	0,45					
9	Триэтиламин						
		После добавления формалина					
1	Глухой опыт	—	0,25	0,20	0,80	0,50	0,30
2	Анилин	0,05	0,20	0,30	0,50	0,40	0,25
3	Хлоргидрат анилина	0,10	0,35	0,20	0,55	0,40	0,35
4	Сульфат анилина	0,05	0,25	0,35	0,65	0,50	0,30
5	Триэтиламин	—	0,10	0,10	0,60	0,50	0,25
6	Анилин	0,05	0,40	0,60	0,60	0,30	0,25
7	Хлоргидрат анилина	0,15	0,30	0,45	0,70	0,40	0,35
8	Сульфат анилина	0,15	0,30	0,50	0,75	0,50	0,45
9	Триэтиламин	—	0,20	0,25	0,75	0,25	0,25

Примечание. Температура во время титрования изменялась в пределах 25—27 .

	pH 7,09	pH 8,08
Борная кислота (0,2 *M*)	18,8 *мл*	14,0 *мл*
Бура (0,05 *M*)	1,2 *мл*	6,0 *мл*

Применявшийся буферный раствор из однозамещенного фосфата калия и буры (табл. 3, 4 и 5) составлялся в следующих пропорциях:

	pH 7,0	7,0	8,0
KH_2PO_4(0,1 *M*)	17,54 *мл*	12,46 *мл*	9,30 *мл*
Бура (0,05 *M*)	2,46	7,54 *мл*	10,70 *мл*

Ингибиторы. Испытывались следующие амины: анилин (в колбах 2 и 6); хлоргидрат анилина (в колбах 3 и 7); сульфат анилина (в колбах 4 и 8) и триэтиламин (в колбах 5 и 9).

В каждом случае применяли 0,2%-ный раствор упомянутого выше вещества в 90%-ном дважды перегнанном этиловом спирте.

Приготовление реакционных смесей. Для всех опытов, приведенных в таблицах, применялся один и тот же метод. Брались пронумерованные конические колбы и в каждую из них добавлялись следующие растворы: 1) 20 *мл* буферного раствора (в соответствии с pH, как это указано в таблицах); 2) 2 *мл* спиртового раствора ингибиторов (в глухом опыте добавляли 2 *мл* спирта); 3 и 4) в колбы 1—5 добавляли по 10 *мл* раствора субстрата, а в остальные колбы (6—9) — по 10 *мл* раствора фермента. Затем по истечении 5 мин. в первую партию колб, содержащих раствор субстрата, добавляли по 10 *мл* раствора папаина. Во вторую партию колб (с 6 по 9) было добавлено по

Таблица 3

Различие в протеолитических свойствах папаина, наблюдавшееся при изменении последовательности введения аминов в смесь при pH 6,0

Буферный раствор—однозамещенный фосфат калия, бура и казеин в качестве субстрата

Номер по пор.	Добавляемый амин	Количество *мл* 1/50 *N* раствора NaOH, необходимое для нейтрализации 5 *мл* смеси, до введения формалина					
		0 час.	24 час.	48 час.	72 час.	96 час.	120 час.
1	Глухой опыт	10,65	10,60	11,20	10,45	9,10	7,05
2	Анилин	11,80	11,20	9,70	8,40	7,80	6,75
3	Хлоргидрат анилина	10,60	8,50	8,70	7,20	5,70	5,50
4	Сульфат анилина	12,15	10,30	9,20	9,10	4,10	1,90
5	Триэтиламин	11,85	8,90	8,65	8,90	6,60	1,70
6	Анилин	12,10	11,40	10,10	10,05	9,30	9,70
7	Хлоргидрат аналина	11,15	10,50	9,90	5,30	3,20	6,20
8	Сульфат анилина	12,40	10,35	9,75	8,40	1,55	1,45
9	Триэтиламин	10,80	10,30	9,45	9,80	3,00	1,90
		После добавления формалина					
1	Глухой опыт	0,90	1,30	1,60	0,95	3,40	1,80
2	Анилин	—	1,30	2,60	3,00	1,40	2,95
3	Хлоргидрат анилина	0,50	2,20	2,00	0,90	1,45	1,15
4	Сульфат анилина	—	0,65	1,55	1,30	1,25	0,45
5	Триэтиламин	—	2,80	1,55	1,40	1,80	0,50
6	Анилин	—	0,50	2,40	2,75	0,90	1,55
7	Хлоргидрат анилина	—	2,20	1,20	1,25	2,00	1,90
8	Сульфат анилина	—	1,30	1,40	3,05	2,20	1,65
9	Триэтиламин	0,50	1,00	1,75	2,25	1,00	1,35

Примечание. Температура во время титрования изменялась в пределах 29—32°.

Таблица 4

Различие в протеолитических свойствах папаина, наблюдавшееся при изменении последовательности введения аминов в смесь при pH 7,0

Буферный раствор—однозамещенный фосфат калия, бура и казеин в качестве субстрата

Номер по пор.	Добавляемый амин	Количество *мл* 1/50 *N* раствора NaOH, необходимое для нейтрализации 5 *мл* смеси, до введения формалина					
		0 час.	24 час.	48 час.	72 час.	96 час.	120 час.
1	Глухой опыт	5,10	4,90	5,20	4,65	3,55	4,00
2	Анилин	3,50	3,70	4,85	4,60	2,20	3,80
3	Хлоргидрат анилина	3,50	3,00	2,90	2,45	1,30	1,40
4	Сульфат анилина	3,10	4,65	4,50	3,50	2,85	1,00
5	Триэтиламин	3,80	3,25	4,55	3,50	3,90	0,70
6	Анилин	4,30	1,60	3,70	1,70	0,70	0,75
7	Хлоргидрат анилина	3,00	2,00	2,60	3,55	2,10	1,40
8	Сульфат анилина	3,30	0,65	1,30	1,70	1,70	0,90
9	Триэтиламин	2,95	2,55	3,40	3,00	1,60	0,90
		После добавления формалина					
1	Глухой опыт	—	1,60	2,10	1,45	2,15	1,30
2	Анилин	—	0,80	1,35	1,00	1,00	1,30
3	Хлоргидрат анилина	0,65	1,75	1,05	1,15	2,40	0,90
4	Сульфат анилина	0,65	1,60	1,90	0,85	1,95	1,30
5	Триэтиламин	0,50	1,35	1,35	1,75	2,00	1,30
6	Анилин	0,60	1,55	2,50	3,30	0,80	2,20
7	Хлоргидрат анилина	0,40	1,55	2,70	0,80	1,40	0,90
8	Сульфат анилина	0,40	5,40	1,60	1,50	1,00	1,50
9	Триэтиламин	0,60	2,95	1,70	1,70	1,70	2,20

Примечание. Температура во время титрования изменялась в пределах 29—32°.

Таблица 5

Различие в протеолитических свойствах папаина, наблюдавшееся при изменении последовательности введения аминов в смесь при pH 8,0

Буферный раствор — однозамещенный фосфор калия, бура и казеин — в качестве субстрата

Номер по пор.	Добавляемый амин	Количество 1/50 *N* раствора NaOH, необходимое для нейтрализации 5 *мл* смеси, до введения формалина					
		0 час.	24 час.	48 час.	72 час.	96 час.	120 час.
1	Глухой опыт	2,35	2,50	2,40	1,50	0,75	0,85
2	Анилин	2,10	1,60	1,40	0,70	0,50	0,25
3	Хлоргидрат анилина	2,70	1,15	1,00	0,70	0,50	0,35
4	Сульфат анилина	2,20	0,80	0,70	0,75	0,45	0,10
5	Триэтиламин	1,70	1,50	1,50	1,40	1,10	1,00
6	Анилин	2,30	1,30	1,50	0,85	0,60	0,30
7	Хлоргидрат анилина	1,60	1,20	2,00	0,40	1,45	0,50
8	Сульфат анилина	1,75	0,85	0,90	0,30	0,20	0,05
9	Триэтиламин	1,50	1,30	0,80	0,40	0,60	0,35
		После добавления формалина					
1	Глухой опыт	—	0,30	1,45	1,10	2,45	3,10
2	Анилин	—	0,90	2,20	1,85	1,60	2,20
3	Хлоргидрат анилина	—	0,85	1,70	0,65	0,90	0,65
4	Сульфат анилина	—	1,50	0,85	1,25	1,10	1,15
5	Триэтиламин	—	0,20	0,85	1,10	1,10	0,55
6	Анилин	—	0,70	2,50	1,35	0,90	1,55
7	Хлоргидрат анилина	0,20	1,20	1,10	1,05	0,50	1,00
8	Сульфат анилина	—	0,90	1,80	1,05	0,90	2,30
9	Триэтиламин	—	1,40	1,25	1,15	0,90	0,50

Примечание. Температура во время титрования изменялась в пределах 29—32°.

10 *мл* раствора субстрата; 5) наконец, в каждую колбу добавляли по 10 *мл* сероводородной воды. Во всех случаях реагирующую смесь покрывали слоем толуола, после чего колбы закрывались пробками.

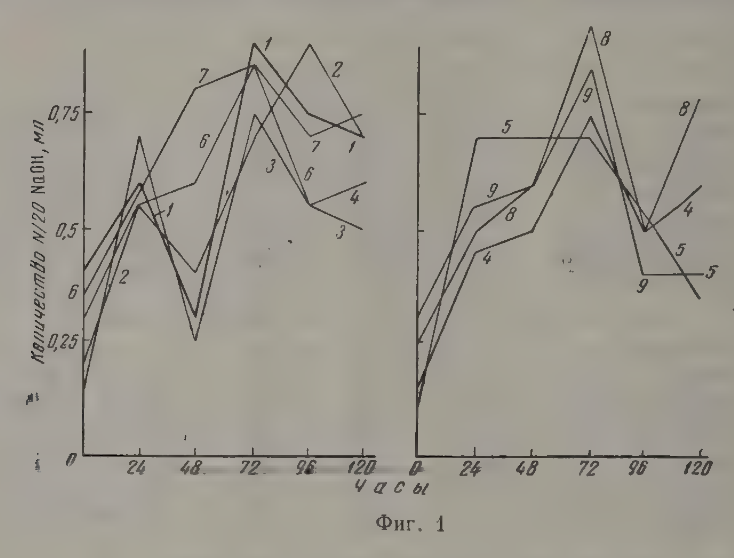
Метод титрования. Пипеткой отбирали 5 *мл* смеси, которую затем титровали 0,05 *N* (см. табл. 1 или 0,02 *N* см. табл. 3, 4 и 5) растворами едкого натра, используя в качестве индикатора фенолфталеин до появления слабо-розовой окраски раствора. К раствору после титрования добавляли 5 *мл* нейтрализованного разбавленным раствором NaOH формалина. Если окраска исчезала, то ее снова доводили до светло-розовой, прибавляя 0,05 *N* (табл. 1 и 2) или 0,02 *N* (табл. 3, 4 и 5) растворы едкого натра, объем которых также измерялся. Такое титрование проводилось через определенные промежутки времени.

В колбах 1—5 последовательность добавления была: 1) буферный раствор; 2) ингибитор (или спирт для глухого опыта); 3) субстрат; 4) фермент и 5) сероводородная вода. В колбах же 6—9 последовательность добавления была: 1) буферный раствор; 2) ингибитор; 3) фермент; 4) субстрат и 5) сероводородная вода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В настоящей работе было изучено влияние анилина, хлоргидрата анилина, сульфата анилина и триэтиламина на гидролиз взвеси муки из зерен Cicer arietinum в воде (табл. 1 и 2) и раствора казеина (табл. 3, 4 и 5). Имелись две последовательности в порядке добавления составных частей реагирующих смесей: 1) ингибитор, субстрат и потом фермент (для краткости этот порядок в дальнейшем будет обозначаться «ИС») и 2) ингибитор, фермент и потом субстрат (этот порядок для краткости в дальнейшем будет обозначаться «ИФ»).

При использовании буферного раствора борная кислота — бура (фиг. 1), с pH 7,09, было найдено, что анилин при последовательности прибавления «ИС» является более активным ингибитором гидролиза взвеси муки из зерен Cicer arietinum папаином, чем в том случае, когда к анилину вначале добавляется фермент. Однако в течение последних примерно 24 час. оказывается, что действие это приобретает обратный характер. Это различие во влиянии изменения последовательности прибавления достигает своего максимального значения в период времени от 24 до 72 час. Активность хлоргидрата анилина при последовательности прибавления «ИС» хорошо сопоставляется с глухим опытом за исключением результатов, полученных за 48 час.



Фиг. 1

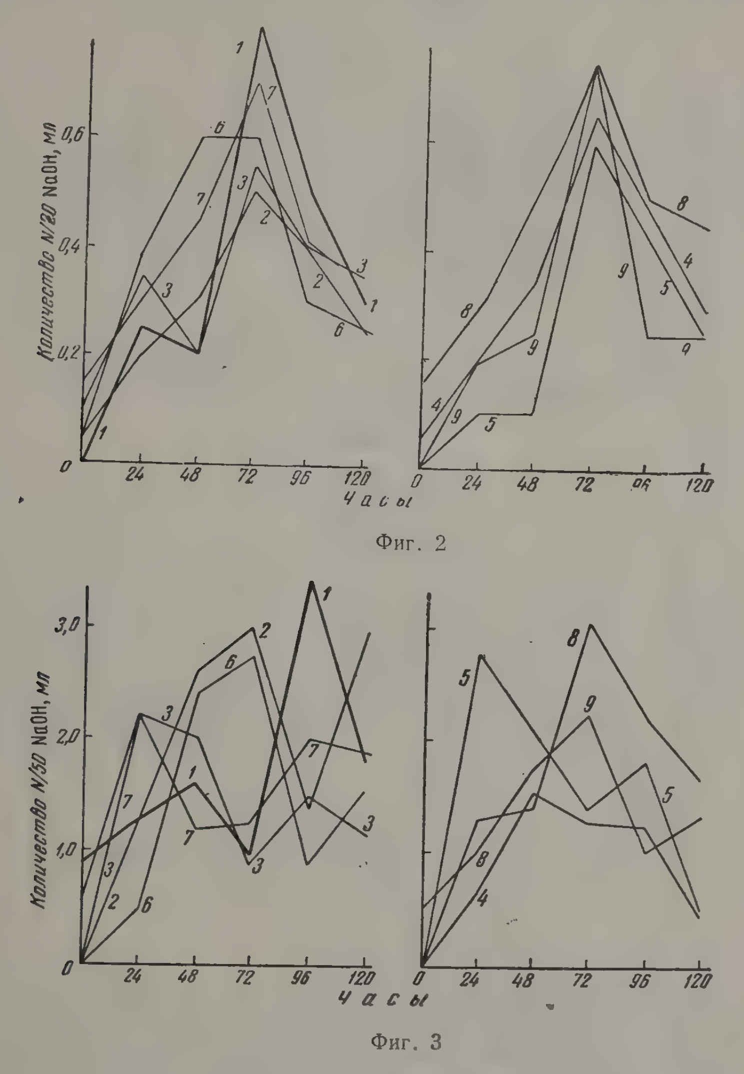
В противоположность этому хлоргидрат анилина при последовательности прибавления «ИС» в процессе реакции оказывает торможение. В смеси, содержащей сульфат анилина (последовательность прибавления «ИС»), кислотность оказывается большей, чем в смеси, в которой первоначально смешивались сульфат анилина и субстрат. При использовании триэтиламина (последовательность прибавления «ИС») всякая протеолитическая активность в пределах 24—72 час. оказывается приостановленной; в дальнейшем, как установлено, кислотность, измеренная после прибавления формалина, падает постепенно.

После гидролиза взвеси муки из зерен Cicer arietinum при pH 8,08, используя буферный раствор борная кислота — бура (фиг. 2), было установлено, что в глухом опыте образование аминокислот было большим (максимальное при 72 час.) и что все амины действуют как ингибиторы по сравнению с глухим опытом.

В случае анилина и его хлоргидрата торможение оказывается большим при последовательности прибавления «ИС», исключая последние 24 часа. Это различие в активности для обеих последовательностей прибавления достигает своего максимального значения при 48 час. как для анилина, так и для его хлоргидрата. Было также найдено, что сульфат анилина и триэтиламин ведут себя подобным же образом, т. е. последовательность прибавления «ИС» наиболее благоприятна для действия ингибитора. Исключение из этого общего правила составляет поведение триэтиламина за последние 48 час.

При использовании буферного раствора из однозамещенного фосфата калия и буры с pH 6,0, при гидролизе казеина папаином (фиг. 3), было установлено, что по сравнению с другими комбинациями в глухом

опыте протеолитическая активность (при 96 час.) оказывается большей. Для анилина протеолитическая активность при последовательности прибавления «ИС» всегда остается равномерно большей, чем в тех случаях, когда анилин первоначально смешивался с ферментом. При применении хлоргидрата анилина в последовательности прибавления «ИС» величина протеолиза была большей в течение первых 60 час. по сравнению со случаем, когда хлоргидрат анилина добавлялся в по-



Фиг. 2

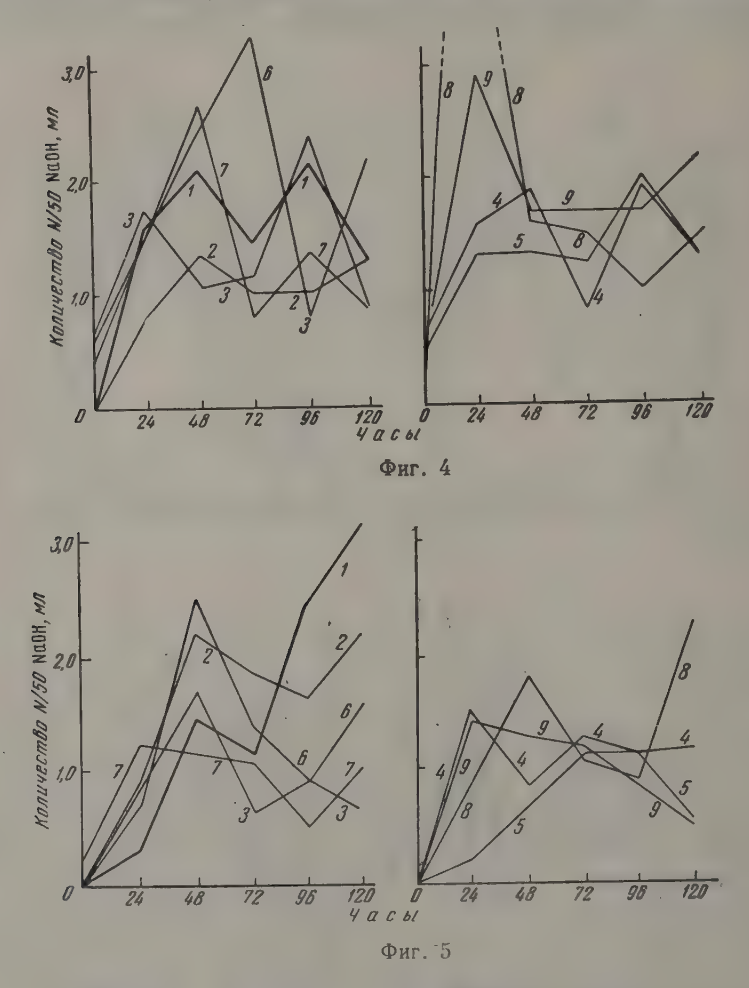
Фиг. 3

следовательности «ИС». Однако в течение последних 60 час. кислотность реакционной смеси снизилась. Подобное влияние на активность различия в последовательности добавления веществ особенно хорошо наблюдать в случае сульфата анилина, при этом максимальное различие в активности в зависимости от последовательности добавления («ИС» или «ИФ») достигается за 72 часа.

В случае гидролиза раствора казеина в буферном растворе из однозамещенного фосфата калия и буры с pH 7,0 (фиг. 4) в глухом опыте значение протеолитической активности оказывается не самым большим. Установлено, что все 4 соединения, введенные с последовательностью «ИФ», соответственно оказывают свое влияние таким образом,

что протеолитическая активность, измеренная путем формального титрования, оказывается большей, чем в глухом опыте или в соответствующих смесях с последовательностью добавления «ИС».

Интересно отметить, что четыре верхних максимума относятся к группе последовательности «ИФ»: для анилина за 72 часа, хлоргидрата анилина за 48 час., сульфата анилина за 24 часа и триэтиламина —



Фиг. 4

Фиг. 5

за 24 часа. Кривые, соответствующие группе последовательности прибавления «ИС», в графиках занимают более низкое положение, чем кривые глухих опытов или кривые, отвечающие соответствующим смесям с последовательностью прибавления «ИФ». При использовании буферного раствора из однозамещенного фосфата калия и буры с pH 8,0 (фиг. 5) в глухом опыте протеолитическая активность становится максимальной. Однако довольно странно то, что это происходит за 120 час. Для анилина в результате изменения последовательности добавления в течение первых 48 час. различие в содержании аминокислоты очень незначительно. В дальнейшем значение кислотности для него при последовательности прибавления «ИФ» убывает быстрее, чем это можно наблюдать для анилина при последовательности прибавления «ИС». Для хлоргидрата анилина большая активность наблюдается при последовательности прибавления «ИС» в течение первых 24 час.; позднее же различие становится небольшим. Исключение составляет

48-часовой опыт, когда хлоргидрат анилина (последовательность прибавления «ИС») показывает большую кислотность, чем в опыте с хлоргидратом анилина при последовательности прибавления «ИФ». Поведение сульфата анилина соответствует общей закономерности, а именно, он действует как ингибитор, причем действие его оказывается лучшим, когда фермент добавляют в смесь субстрата с ингибитором. То же можно сказать относительно триэтиламина.

ВЫВОДЫ

Анилин, хлоргидрат анилина, сульфат анилина и триэтиламин в общем действуют как ингибиторы гидролиза казеина или взвеси муки из зерен Cicer arietinum в воде папаином. Характер последовательности добавления фермента и субстрата к ингибитору часто оказывает значительное влияние. Как правило, большее торможение наблюдается в том случае, когда фермент добавляется последним к комплексу субстрата с ингибитором.

Химическое отделение Аллахабадского университета
и Химическое отделение колледжа
Бальвант Ражпут
Индия

Поступило
18.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Derivchian, Disc. Faraday Soc. **6**, 7 (1949).
2. E. Chargaff и др. J. Biol. Chem. **139**, 383 (1941).
3. J. Klotz, The Proteins, V. I., N. Y., 1953.
4. F. Putnam, Advances Protein Chem. **4**, 80 (1948).
5. О. П. Чепинога, Нуклеиновые кислоты и их биологическое значение, Изд. АН УССР, Киев, 1956.
6. D. F. Waugh, Advances Protein Chem. **9**, 326 (1954).
7. T. Viswanatha, Irvin, E. Liener, J. Biol. Chem. **210** (I), 97 (1954).
8. R. Tompsett, S. Schulz, W. McDermott, J. Bacteriol. **53**, 581 (1947).
9. B. Davis, R. Dubos, J. Exptl Med. **86**, 215 (1947).
10. Г. А. Деборин, Доклад на Международном симпозиуме о происхождении жизни на земле; изд. 1, 1957, стр. 251.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. К. БОБОЛЕВ и Л. Г. БОЛХОВИТИНОВ

О ТЕМПЕРАТУРЕ НАЧАЛЬНЫХ ОЧАГОВ РАЗОГРЕВА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВЗРЫВА УДАРОМ

В работе [1] было высказано предположение, что максимальная температура очагов разогрева при инициировании взрывчатых веществ (ВВ) ударом ограничена точкой плавления вещества, которая зависит от приложенного давления по приближенному закону $T'_{пл} = T_{пл} + ap$, где $T_{пл}$ — температура плавления ВВ при атмосферном давлении; $T'_{пл}$ — температура плавления при давлении p и a — величина, равная примерно 0,02°/*атм* для всех ВВ. Возникновение горячего очага определяется двумя факторами: давлением, которым задается максимально возможная температура, и тепловыделением — за счет работы внешних сил, которым определяется реально достигаемая температура.

На основании результатов работ [2—6] нам представляется наиболее вероятной следующая картина поведения навески ВВ при ударе на копре в приборчике со свободным истечением вещества. В начале удара отдельные кристаллики ВВ деформируются пластически и оплавляются. Появление небольших количеств жидкой фазы приводит к тому, что вся навеска начинает течь, как очень вязкая жидкость. Распределение давлений и скоростей в этой стадии имеет вид [7]

$$p = \frac{3u\eta}{h^3}(R^2 - r^2), \qquad (1)$$

$$v_r = -\frac{3ur}{h^3}(z - h)\,z, \qquad (2)$$

где u — скорость падающего груза; η — коэффициент вязкости смеси; R — радиус роликов; h — толщина слоя ВВ, v_r — радиальная скорость течения вещества, а r и z — оси цилиндрической системы координат, начало которых помещено в центр нижнего ролика так, что ось z совпадает с осью роликов.

При достаточно большой начальной энергии груза можно пренебречь изменением его энергии от начала соударения до взрыва. Примем, что взрыв происходит тогда, когда толщина навески ВВ уже мало отличается от толщины слоя ВВ, остающегося на роликах в случае отказа. В этом случае мы можем считать h постоянной, если начальная толщина навески близка к толщине остаточного слоя ВВ. Разогрев объема l^3 ВВ определится из простейшего уравнения:

$$l^3 c\rho \frac{dT}{dt} = Kl^2(T - T_0) + \dot{q}, \qquad (3)$$

где K — коэффициент теплопередачи; c — теплоемкость; ρ — плотность ВВ; $\dot{q}$ — тепловыделение за счет работы вязких сил. Очевидно, что при $t = 0$ $T = T_0$. При подсчете $\dot{q}$ достаточно ограничиться лишь компонентом $\partial v_r/\partial z$, тогда

$$\dot{q} = \frac{l^3\eta}{2}\left(\frac{3ur}{h^3}\right)(h - 2z)^2$$

и уравнение (3) дает

$$T = T_0 + \frac{9\eta l u^2}{2Kh^4} r^2 \left(1 - 2\frac{z}{h}\right)^2 \left[1 - \exp\left(\frac{Kt}{c\rho l}\right)\right].$$

Взрыв происходит тогда, когда достигается температура T_*, равная критической для размера h. Эта температура достигается при скорости груза u_* и давлении p_*, соответству-

ющему повышению точки плавления ВВ до температуры T_*, за время τ_*. Учитывая, что $z/h \cong 0$, разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь первым членом, получим из предыдущего выражения:

$$T_* - T_0 = \frac{9\eta R^2 \tau_* u_*^2}{2c\rho h^4} \xi_*^2, \qquad (4)$$

где введено обозначение $\xi_* = r_*/R$, причем r_* — расстояние от центра роликов до места возникновения взрыва Из условия $T_* - T_{пл} = ap_*$, согласно (1), имеем:

$$T_* - T_{пл} = \frac{3\eta a R^2}{h^3} u_* \left(1 - \xi_*^2\right). \qquad (5)$$

Так как величина коэффициента вязкости нам совершенно неизвестна, то мы должны исключить его из (4) и (5). В результате получим

$$\frac{1 - \xi_*^2}{\xi_*^2} = \frac{3\tau_* u_* (T_* - T_{пл})}{2c\rho a h (T_* - T_0)}. \qquad (6)$$

В это выражение входят лишь величины, которые могут быть измерены при проведении опытов и T_*.

Нами были проведены опыты с тэном, гексогеном и октогеном. Время от начала удара до взрыва отмечалось при помощи простой электрической схемы и осциллографа ОК-17 М. Величина ξ_* измерялась по следам обжига, остающимся после взрыва на торцевой поверхности роликов. Навески перед опытом слегка подпрессовывались и их толщина равнялась примерно 0,2 *мм*. Результаты проведенных опытов даны в таблице.

Величины τ_* и ξ_* — средние из 4—5 опытов, причем разброс значений составлял не более 20%. Начальная скорость подбиралась так, чтобы следы обжига были видны наиболее отчетливо. В опытах использовался груз весом 10 *кГ*.

Таблица 1

Начальные температуры очагов разогрева при ударе

Вещество	u_* в *см/сек*	τ_* в *μ/сек*	ξ_*	T_* в °С
Тэн	240	300	0,15	320
Гексоген	310	210	0,22	470
Октоген	310	150	0,26	500

Совпадение рассчитанных нами величин T_* с экспериментальными и теоретическими оценками других авторов [5—6] показывает, что принятая нами схема процесса возбуждения взрыва в данных условиях испытания правильно отражает наиболее существенные черты явления и может служить основой для дальнейшего изучения затронутой проблемы. С другой стороны, этим подтверждается предположение о роли давления в процессе инициирования ударом, высказанное в работе [1].

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ вычисления начальных температур очагов разогрева при инициировании взрыва ударом.

2. На основании экспериментальных данных вычислены начальные температуры горячих точек при инициировании взрыва в тэне, гексогене и октогене.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
31.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Болховитинов, Докл. АН СССР 125, 570 (1959).
2. Ю. Б. Харитон, «Сборник статей по теории взрывчатых веществ», Оборонгиз, М., 1940.
3. Ю. Б. Харитон и В. А. Сухих, Вопросы теории взрывчатых веществ. Изд. АН СССР, М., 1947.
4. Н. А. Холево, Физика взрыва, Изд. АН СССР, М., 1955.
5. Ф. П. Боуден и А. Д. Иоффе, Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах, ИЛ, М., 1955.
6. E. K. Rideal, A. I. Robertson, Proc. Roy. Soc. A 195, 135 (1948).
7. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, ГИТТЛ, 1953, стр. 92.

И. Я. КАЧКУРОВА, Н. К. БАРАНЕЦКАЯ и З. Н. ПАРНЕС

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПИРИДИНИЙЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ

Циклопентадиенилиды представляют собой недавно открытый класс биполярных соединений. Типичным представителем является пиридинийциклопентадиенилид (I), полученный Ллойдом и Снизумом [1] в 1955 г.

(I) (II)

Авторы нашли, что растворы этого соединения в зависимости от растворителя меняют окраску от желтой до фиолетовой. Косовер и Рамзей [2] изучили спектры поглощения в УФ и видимой области пиридинийциклопентадиенилида (I) и 4-карбамидопиридинийциклопентадиенилида (II) и показали, что для них характерна первая полоса поглощения и что зависимость энергии перехода E_T (соответствующей максимуму поглощения) от эмпирически найденной величины z, связанной с полярностью растворителя, прямолинейна.

Мы изучили спектры поглощения* γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилида

(III)

(IV)

(V)

(VI)

(III) [3], 1-пиридиний-2,3,4,5-тетрабромциклопентадиенилида (IV) [4], 2-метил-5-винилпиридинийциклопентадиенилида (V)** и N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилида (VI) [5] (фиг. 1).

Для (III), (IV), (V), как и для (I), характерна первая полоса поглощения в области 18 000—21 000 $см^{-1}$, положение которой зависит от природы растворителя. Вещество (VI) имеет полосу на 23 200 $см^{-1}$, положение которой постоянно во всех растворителях (таблица).

Оказалось, что зависимость положения ν_{max} полосы поглощения от диэлектрической постоянной непрямолинейна. На участке диэлектрической постоянной 5—27 эта зависимость для (I), (III) и (V) выражается дугообразной кривой с выпуклостью в длинноволновую сторону, а для (IV) выражается кривой с прогибом в другую сторону (фиг. 2). На участке с малыми диэлектрическими постоянными (1,94—2,35) для (I), (III), (IV) и (V) сдвига ν_{max} довольно велики, но никакой закономерности в изменениях ν_{max} от диэлектрической постоянной или показателя преломления растворителя не обнаружено. Интересно, что кривые, выражающие зависимость ν_{max} от диэлектрической постоянной для водно-диоксановых растворов и для индивидуальных растворителей, не совпадают. Это, по-видимому, говорит о том, что изменение диэлектрической постоянной растворителя не является единственным фактором, влияющим на смещение ν_{max} растворов циклопентаденилидов.

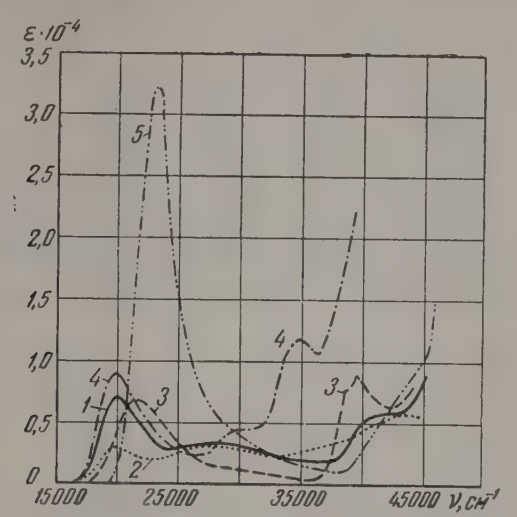
При исследовании спектров поглощения циклопентадиенилидов (I, III, IV, V) в подкисленных растворах было найдено, что в этих случаях, как и в случаях пиридинийциклопентадиенилида (I) [2], исчезает характерная для циклопентадиенилидов полоса 18 000—21 000 $см^{-1}$ и появляется полоса, соответствующая, вероятно, катиону (VII), образующемуся за счет присоединения протона кислоты к отрицательно заряженному циклопентадиениленовому остатку биполярного иона.

* Спектры поглощения снимались на быстро действующем регистрирующем спектрсвизоре конструкции В. И. Дианова-Клокова и на СФД-1.

** Вещество не было выделено в чистом виде.

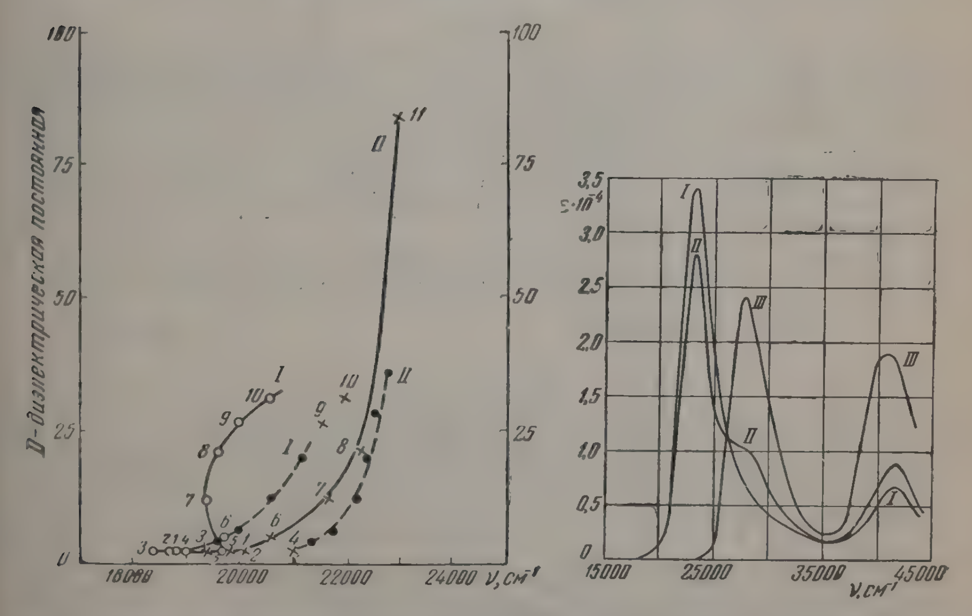
$$\text{(I)} \underset{-H^{+}}{\overset{+H^{+}}{\rightleftarrows}} \text{(VII)}$$

Интересно отметить, что в растворителях, содержащих подвижный атом водорода (метанол, этанол, формамид), имеются обе полосы поглощения, характерные как для вещества I, так и для VII, что свидетельствует об одновременном присутствии обоих веществ в растворе (фиг. 3).



Фиг. 1. Спектры поглощения циклопентадиенилидов в этаноле:

I — пиридинийциклопентадиенилид; *II* — γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид; *III* — пиридиний-2, 3, 4, 5-тетрабромциклопентадиенилид; *IV* — 2-метил-5-винилпиридинийциклопентадиенилид; *V* — *N*-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилид



Фиг. 2. Зависимость положения максимума полосы поглощения от диэлектрической постоянной: *I* — циклопентадиенилидпиридиния; *II* — 2, 3, 4, 5-тетрабромциклопентадиенилидпиридиния. Цифрами обозначены растворители, приведенные в таблице (сплошная линия). Точки без цифр получены в водно-диоксановых растворах (линия пунктиром)

Фиг. 3. Спектры поглощения N-бензилпиридиния-γ-циклопентадиенилида: *I* — в подщелоченном метаноле (0,5*N* NaOH); *II* — в метаноле; *III* — в подкисленном метаноле (1 : 9)

Таблица

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Положение максимумов первой полосы поглощения (ν в $см^{-1}$)				
		пиридиний циклопентадиенилид (I)	γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид (III)	1-пиридиний-2,3,4,5-тетрабромциклопентадиенилид (IV)	2-метил-5-винилпиридиний-циклопентадиенилид (V)	N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилид (VI)
Четыреххлористый углерод	2,24[6]	18 400		19 400		
Бензол	2,25[6]	18 800	18 800	20 100	17 600	23 200
Толуол	2,35[6]	18 700		20 100		
Диоксан	2,24[6]	19 000	19 200	21 000	18 200	
Изооктан	1,94[7]	19 700		19 800		
Хлороформ	5,1[8]	19 700	19 500	20 600	19 500	23 200
Пиридин	12,0[8]	19 400	19 300	21 700	19 500	
Ацетон	21,0[6]	19 600	19 300	22 300	19 700	23 200
Этанол	26,3[6]	20 000	19 800	21 600	20 000	23 200
Метанол	31,0[6]	20 600		22 000		23 300
Формамид	84,6	—		23 000		23 000—24 000
Подкисленный этанол (10 *мл* этанола+1 *мл* конц. HCl)		—		—		—
Диоксан — вода						
100%	2,24	19 000		21 000		
95%	4,0[9]	19 600		21 400		
90%	6,2[9]	20 000		21 800		
80%	12,2[9]	20 600		22 200		
70%	19,7[9]	21 200		22 600		
60%	28,1[9]	—		22 600		
50%	35,8[9]	—		22 800		

В заключение считаем приятным долгом поблагодарить И. В. Обреимова и Д. Н. Курсанова за интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Сняты спектры поглощения γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилида (III), 1-пиридиний-2,3,4,5-тетрабромциклопентадиенилида (IV), 2-метил-5-винилпиридиний циклопентадиенилида (V), N-бензилпиридинийциклопентадиенилида (VI) и пиридинийциклопентадиенилида (I) в различных растворителях.

2. Спектры циклопентадиенилидов (III), (IV), (V) так же, как и (I), имеют характерную полосу поглощения в области 18 000—21 000 $см^{-1}$, которая смещается с изменением растворителя.

3. N-бензилпиридиний γ-циклопентадиенилид (VI) имеет максимум поглощения в области 23 200 $см^{-1}$ во всех растворителях.

3. Величина диэлектрической постоянной растворителя не является единственным фактором, обусловливающим положение максимума первой полосы поглощения.

Институт электроорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Lloyd, J. S. Sneezum, Chem. Industr. **1955**, 1221.
2. E. M. Kosower, B. G. Ramsey, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 856 (1959).
3. Д. Н. Курсанов и Н. К. Баранецкая, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 362.
4. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая и З. Н. Парнес, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
5. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая и В. Н. Сеткина, Докл. АН СССР **113**, 116 (1957).
6. В. П. Клочков, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовск. Гос. Ун-та, т. I, 1957, стр. 71.
7. А. Вайсбергер, Органические растворители И.Л., М., 1958, стр. 239.
8. J. Hine, Physical organic Chemistry, 1954, стр. 19.
9. F. Critchfield, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1991 (1953).

А. К. ГОРБАНЬ

РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛЕНХЛОРГИДРИНА К α-МЕТИЛВИНИЛФЕНИЛОВОМУ ЭФИРУ

Как известно из предыдущих исследований [1], в результате присоединения этиленхлоргидрина к винилалкиловым эфирам получаются несимметричные β-хлорэтилалкилацетали; последние при нагревании симметризуются с образованием нижекипящих диалкилацеталей и вышекипящего β,β'-дихлордиэтилацеталя. Аналогичным образом ведет себя также несимметричный β-хлорэтилфенилацеталь [2].

Автор решил распространить эту реакцию на α-алкилвинилариловые эфиры [3] и осуществил ее на примере α-метилвинилфенилового эфира (I) с этиленхлоргидрином (II)

$$\underset{(I)}{CH_2{=}C(CH_3)OC_6H_5} + \underset{(II)}{HOCH_2CH_2Cl} \rightleftarrows \underset{(III)}{CH_3C(CH_3)(OC_6H_5)(OCH_2CH_2Cl)}$$

Ввиду большого стремления β-хлорэтиленфенилкеталя ацетона (III) к симметризации, последнего не удалось выделить, а получен лишь один из продуктов его симметризации — дифениловый кеталь ацетона (IV), а также один из продуктов разложения — фенол

$$2CH_3C(CH_3)(OC_6H_5)(OCH_2CH_2Cl) \rightleftarrows \underset{(IV)}{CH_3C(CH_3)(OC_6H_5)_2} + \underset{(V)}{CH_3C(CH_3)(OCH_2CH_2Cl)_2}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К 10,0 *г* этиленхлоргидрина с т. кип. 36—38° (6 *мм*); n^{D}_{20} 1,4410, помещенному в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, было добавлено эквивалентное количество 16,8 *г* α-метилвинилфенилового эфира с т. кип. 48—50° при 5 *мм*; n^{20}_{D} 1,5060. α-Метилвинилфениловый эфир добавлялся в течение 2 мин. к этиленхлоргидрину в колбу, причем температура реакционной смеси повысилась от 23 до 91°. Перемешивание реакционной массы продолжалось еще в течение одного часа, которая после охлаждения до комнатной температуры разгонялась в вакууме в количестве 26,2 *г*. При этом получены следующие фракции: I — с т. кип. 77—84° (36 *мм*); n^{D}_{20} 1,4955; 7,5 *г*; II — с т. кип. 73—92° (7—5 *мм*); n^{20}_{D} 1,4938; 5,0 *г*; III — с т. кип. 97—100° (5 *мм*); n^{D}_{20} 1,4768; 3,0 *г*; остаток в перегонной колбе 7,2 *г*. Потери 3,5 *г*.

Фракция I в количестве 7,5 *г* с т. кип. 77—84° (36 *мм*); n^{D}_{20} 1,4955, состояла из трудноразделимой смеси β,β'-дихлордиэтилового кеталя ацетата (V), α-метилвинил-β-хлорэтилового эфира (VI), фенил-β-хлорэтилового кеталя ацетона (III).

Фракция II с т. кип. 73—92° (7—5 *мм*); n^{20}_{D} 1,4938; 5,01 *г* представляла собой смесь α-метилвинил-β-хлорэтилового эфира (VI) и β-хлорэтилфенилового кеталя ацетона (III)

$$CH_3C(CH_3)(OC_6H_5)(OCH_2CH_2Cl) \rightleftarrows \underset{(VI)}{CH_2{=}C(CH_3)OCH_2CH_2Cl} + C_6H_5OH$$

Фракция III с т. кип. 97—100° (5 *мм*); n^{20}_{D} 1,4768 в количестве 3,0 *г* содержала β,β'-дихлордиэтиловый кеталь ацетона (V). Из остатка (7,2 *г*) было выделено 3,0 *г* (22% от теорет.) дифенилового кеталя ацетона (IV) с т. кип. 130° (4 *мм*); n^{20}_{D} 1,5500; d^{02}_{4} 1,0705. Найдено: С 78,81; 78,78; Н 7,25; 7,18%; *MR* 67,92; $C_{15}H_{16}O_2$. Вычислено: С 78,92; Н 7,07%; *MR* 67,55. Физические константы совпадают с литературными [4]. При выделении дифенилового кеталя ацетона собиралось небольшое количество кристаллов фенола.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция α-метилвинилфенилового эфира с этиленхлоргидрином.
2. Разработан косвенный способ синтеза дифенилового кеталя ацетона из α-метилвинилфенилового эфира и этиленхлоргидрина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и А. К. Горбань, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1949**, 212.
2. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков и А. К. Горбань, Ж. общ. химии **28**, 2838 (1958).
3. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева и Н. К. Кульбовская, Ж. общ. химии **28**, 1953 (1958).
4. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева и Н. К. Кульбовская, Ж. общ. химии **28**, 2344 (1958).

В. Ф. МИРОНОВ и Л. Л. ЩУКОВСКАЯ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЛКЕНИЛСИЛАНОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ТРИХЛОРСИЛАНОМ

Присоединение гидросиланов к винил- или аллилсиланхлоридам ранее осуществлялось или в присутствии перекисей [1, 2], или катализатора: платина на угле [3]. Использование этих инициаторов требовало жестких условий проведения опыта, что вынуждало прибегать к осуществлению реакции в автоклавах. В настоящей работе мы применили для упомянутых присоединений катализатор Спайера [4] (0,1 *N* раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте), что позволило проводить эти реакции в мягких условиях при атмосферном давлении, в обычной стеклянной аппаратуре. Более того, реакция присоединения в наших условиях протекает с саморазогреванием и требует охлаждения.

Чтобы определить относительную реакционную способность аллил- и винилтрихлорсиланов при их взаимодействии с трихлорсиланом, мы осуществили реакцию взаимного конкурирования, т. е. к смеси этих алкенилтрихлорисиланов, взятых в эквимолекулярных количествах, добавили один эквивалент трихлорсилана. В результате проведения этого опыта стало ясно, что винилтрихлорсилан в реакции с трихлорсиланом более реакционноспособен чем аллилтрихлорсилан, так как в реакцию его вошло 60,5%, а $Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$ всего 40%

$$Cl_3SiCH{=}CH_2 + Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2 + HSiCl_3 \longrightarrow 0{,}6Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3 +$$
$$+ 0{,}4Cl_3SiCH_2CH_2CH_2SiCl_3 + 0{,}4Cl_3SiCH{=}CH_2 + 0{,}6Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2.$$

Осуществив подобную же реакцию взаимного конкурирования $HSiCl_3$ со смесью $Cl_3SiCH{=}CH_2$ и $(C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CH_2$ удалось установить, что второе соединение значительно более реакционноспособно, чем первое: его вошло в реакцию 77%, а $Cl_3SiCH{=}CH_2$ всего 23%. И, наконец, сравнение реакционной способности $Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$ и $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$ в их реакциях с $HSiCl_3$ показало, что аллилтрихлорсилан (вошло в реакцию 60%) более активен, чем аллилтриметилсилан (вошло в реакцию 40%) *. Таким образом стало ясно, что накопление у атома кремния отрицательных радикалов хлора способствует присоединению трихлорсилана к аллилзамещенным силанам и тормозит присоединение его к винилзамещенным силанам. В таблице приведены свойства впервые синтезированных соединений, в том числе и α,ω-дисилилэтанов, полученных присоединением гидридсиланов к разнообразным винилсиланам и последующим алкилированием их RMgX или ArMgX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилдибутилметилсилан $CH_2{=}CH(n\text{-}C_4H_9)_2SiCH_3$. К $n\text{-}C_4H_9MgBr$, полученному из 48,7 *г* магния и 300 *г* $n\text{-}C_4H_9Br$ в 0,7 *л* эфира, добавлено 130 *г* винилметилдихлорсилана [5]. Через сутки содержимое колбы кипятилось 8 час. и было разложено 10% HCl. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушены $CaCl_2$. После отгонки эфира вакуумной перегонкой жидкого остатка выделено 113 *г* винилдибутилметилсилана с т. кип. 85—86° (15 *мм*); выход 66,5%. Аналогичным образом синтезировались представленные в таблице другие винилсиланы.

Реакции взаимного конкурирования. К смеси, состоящей из 29 *г* винилтрихлорсилана (0,18 *M*) и 31,5 *г* аллилтрихлорсилана (0,18 *M*) с 0,5 *мл* катализатора Спайера, добавляется при размешивании 24,3 *г* трихлорсилана (0,18 *M*). Реакция протекает

---

* К такому же выводу пришли Топчиев с сотрудниками [2], проводя присоединение гидридсиланов к различным аллилсиланам в присутствии перекиси бензоила и Петров с сотр. [6], использовавшие платину на угле.

Таблица

Номер по пор.	Соединение	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH=CH_2$	116,6 (750)	1,4225	0,7504	43,48	43,46	70
2	$(n\text{-}C_3H_7)_2CH_3SiCH=CH_2$	158 (742)	1,4330	0,7664	53,02	52,96	55,5
3	$(n\text{-}C_4H_9)_2CH_3SiCH=CH_2$	85 (15)	1,4390	0,7810	62,10	62,06	66,5
4	$(C_6H_5)_2CH_3SiCH=CH_2$	128,5—129 (1)	1,5716	0,9972	73,99	74,08	51
5	$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2CH_3SiCH=CH_2$	238,5 (3)	т. пл. 136,5—137,5°	—	—	—	22
6	$(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2SiCH_3Cl_2$	171—173 (1,5)	1,5561	1,1134	98,02	97,33	85
7	$(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2SiC_6H_5(CH_3)_2$	213,5—214,5 (1)	1,5740	1,0111	117,69	117,89	—
8	$(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2SiCH_3(C_6H_5)_2$	290—292 (3)	т. пл. 85—86°	—	—	—	50
9	$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2CH_3SiCH_2CH_2SiCH_3Cl_2$	259—260 (2)	—	—	—	—	65
10	$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2CH_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$	226 (1)	т. пл.	—	—	—	60

с саморазогреванием, поэтому скорость добавления $HSiCl_3$ устанавливается такая, чтобы температура не поднималась выше 100°. После одночасового кипячения содержимое колбы разогнано на колонке. Винилтрихлорсилана возвращено 11,5 *г* (0,0713 *M*), а аллилтрихлорсилана 19 *г* (0,108 *M*), т. е. в реакцию вошло $Cl_3SCH{=}CH_2$ 60,5%, а $Cl_3SCH_2CH{=}CH_2$ 40% от первоначально взятых количеств.

Осуществление аналогичной реакции смеси 41,5 *г* винилтрихлорсилана (0,257 *M*) и 33 *г* диэтилметилвинилсилана (0,257 *M*) с 35 *г* трихлорсилана (0,257 *M*) привело при перегонке к возврату не вступивших в реакцию 32 *г* $Cl_3SCH{=}CH_2$ (0,198 *M*) и 7,5 *г* $(C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CH_2$ (0,0584 *M*), т. е. $Cl_3SiCH{=}CH_2$ в реакцию вошло 22,7%, а $(C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CH_2$ 77%.

Осуществление аналогичной реакции смеси 56,8 *г* $Cl_3SiCH_2CH{=}CH_2$ и 37 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$ с 44 *г* $HSiCl_3$ привело к вовлечению в реакцию 60% аллилтрихлорсилана и 40% аллилтриметилсилана.

1-(Дифенилметилсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан $(C_6H_5)_2CH_3Si_3CH_2CH_2SiCl_2CH_3$ Небольшая часть (~5 *мл*) смеси (47 *г* дифенилметилвинилсилана и 35 *г* метилхлорсилана) помещается в колбу и к ней добавляется 0,5 *мл* катализатора Спайера [4]. При слабом подогревании начинается энергичная реакция. Добавление остального количества смеси проводится с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше 100—120°. Затем содержимое колбы нагревается при 150° 2 часа. Вакуумной перегонкой выделено 70 *г* $(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2SiCH_3Cl_2$; выход 85%.

ВЫВОДЫ

1. Оценена относительная реакционная способность ряда алкенилсиланов в реакции присоединения к ним $HSiCl_3$.
2. Синтезировано десять не описанных ранее кремнеорганических соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
19.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Burkhard, R. H. Krieble, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2687 (1947).
2. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева и С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР **110**, 97 (1956).
3. S. Nozakura, Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 660 (1956).
4. I. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 974 (1957).
5. В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 787.
6. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 1207.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 4

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ОБРАТИМЫЙ ГИДРИДНЫЙ ПЕРЕХОД И ОСНОВАННАЯ НА НЕМ РЕАКЦИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

Глубокоуважаемый редактор!

Для объяснения многих реакций органической химии часто прибегают к представлениям о внутримолекулярных или межмолекулярных гидрид-ионов — переходах протона и пары электронов в едином акте реакции, известных под названием гидридных переходов или переходов гидрид-ионов [1].

Нам удалось показать существование обратимого межмолекулярного гидридного перехода. Такой переход имеет место между циклогептатриеном и катионом тропилия. При взаимодействии дейтероциклогептатриена с бромистым тропилием в муравьиной и уксусной кислотах дейтерий, находившийся первоначально в циклогептатриене, полностью распределяется между тропилием и циклогептатриеном в результате равновесных реакций типа:

H + D ⇄ D + H H

Ранее было показано, что ион тропилия не вступает в реакцию водородного обмена с донорами протонов (дейтронов) [2]. С другой стороны, переход гидрид-иона в качестве кинетически независимой частицы в кислой среде невозможен.

Таким образом, полученный результат может быть объяснен только обратимым гидридным переходом, проходящим в активированном комплексе.

Легкость такого перехода протона и двух электронов, по-видимому, связана с выгодностью образования в переходном состоянии системы двух электронов в поле трех ядер. Необходимо также отметить, что найденная реакция является первым случаем, когда обратимый изотопный обмен водорода происходит вследствие перехода гидрид-иона, а не перемещения протона (дейтрона).

З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин и Д. Н. Курсанов

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Alexander, Principles of Ionic Organic Reactions N. Y., **1950**, 167.
2. М. Е. Вольпин, К. И. Жданова, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и А. И. Шатенштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 754.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

О КОНКУРСАХ НА СОИСКАНИЕ ИМЕННЫХ ПРЕМИЙ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Отделение химических наук АН СССР сообщает, что:

1) 6 декабря 1960 г. досрочно, в связи с отмечающимся столетием со дня рождения акад. Н. С. Курнакова будет проведен конкурс на соискание премии АН СССР им. Н. С. Курнакова в размере 10.000 руб., которая присуждается советским ученым за выдающиеся работы в области общей химии, физико-химического анализа и его приложений;

2) 6 февраля 1961 г. будет проведен конкурс на соиксание премий АН СССР им. Н. Д. Зелинского в размере 10.000 руб., которая присуждается советским ученым за выдающиеся научные работы в области органической химии и химии нефти.

Материалы на конкурс представляются в Отделение химических наук АН СССР не позднее, чем за 3 месяца до даты присуждения соответствующей премии.

Адрес Отделения химических наук: Москва, В-71, Ленинский проспект, 14.

Организация и отдельные лица, выдвинувшие кандидатов на соискание именной премии, должны представить в Отделение химических наук следующие документы и материалы с надписью «на соискание премии имени ...»

а) Опубликованную научную работу, материалы научного открытия или изобретения в трех экземплярах на любом языке.

б) Материалы обсуждения научной общественностью представляемых работ.

в) Автореферат научного труда объемом до 0,25 авт. листа

г) Краткие биографические сведения о кандидате с перечнем его основных научных работ, открытий, изобретений.

П р и м е ч а н и е: ранее премированные работы на конкурс не принимаются.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР